Zur Kenntnis der Darstellung hydroaromatischer Aldehyde und Ketone, und über einige neue Chromone

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Fritz Bitterich
aus Mannheim

Tag der Promotion: 9. August 1918

175

Referenten: Prof. Dr. **Beckmann**
Prof. Dr. **Gabriel**

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 39

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0019

Theoretischer Teil.

Die Methoden der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen beruhen auf der Fähigkeit gewisser Metalle, Wasserstoff leicht aufzunehmen und ihn dann bei Gegenwart von reduzierbaren Substanzen an letztere abzugeben. Diese Eigenschaft zeigen am stärksten die Metalle Palladium und Platin, und sie wurde an ihnen auch zuerst studiert (Davy[1] und Doebereiner[2]). Palladium nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck 873 Volumina Wasserstoff auf, Platinschwamm 110 Volumina. Der okkludierte Wasserstoff wird im Vakuum größtenteils wieder abgegeben, und zwar in sehr aktiver Form. Der Rest wird dagegen erst bei höherer Temperatur frei.

Der Wasserstoff, welcher sich aus den unbeständigen Hydrüren abscheidet, besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, sich an Doppelbindungen anzulagern. Diese Eigenschaft ist dadurch bedingt, daß, wie van 't Hoff annimmt, die Moleküle des Wasserstoffes, welche aus den Metallhydrüren entwickelt werden, nur aus einem Atom bestehen. In einzelnen Fällen[3] wurde diese Beobachtung schon früher zur kata-

1. Schweiggers Beiträge 20, 175 (1818).

2. Ann. d. Phys. 74, 269 (1823).

3. Z. B. H. Debus' Ann. 128, 200 (1863); M. P. v. Wilde Ann. Suppl. 4, 378 (1866); Ber. 7, 352 (1874); H. Kolbe und M. Sayzeff, Journ. f. pr. Chemie (N. F.) 4, 418 (1871); 6, 128 (1873); N. Zelinsky, Ber. 31, 3203 (1898).

lytischen Reduktion benützt, aber erst durch die Arbeiten von Bredig[4] über die katalytische Wirkung fein verteilter Metalle und ihre Beeinflussung durch fremde Zusätze wurde die Aufmerksamkeit auf die älteren Versuche gelenkt.

Während es sich bei den Studien dieser Forscher nur um die katalytische Reduktion von aliphatischen Doppelbindungen handelte, gelang es Sabatier und Senderens[5], die Doppelbindungen des Benzolringes durch Wasserstoff zu sättigen. Die Genannten benutzten die Fähigkeit einiger Metalle wie Nickel, Kobalt und Kupfer, in feinverteiltem Zustande den Wasserstoff bei höherer Temperatur auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen, derart, daß die zu reduzierenden Substanzen sich im Dampfzustande befinden. Dieses Verfahren wird in verschiedenen Formen zur Umwandlung ungesättigter, flüssiger in gesättigte, feste Fette in der Technik in großem Maßstabe ausgeführt. Sabatier und seine Mitarbeiter arbeiten bei Temperaturen, die gestatten, die zu reduzierenden Substanzen in Dampfform mit Wasserstoff gemischt über den Katalysator zu leiten. Bei Substanzen, die keiner höheren Temperatur ausgesetzt werden können ohne Zersetzung oder Umlagerung zu erleiden, versagt die pyrogene Reduktion.

A. Willstätter[6] zeigte nun — angeregt durch die Untersuchungen von S. Fokin[7] —, daß Platinschwarz die Fähigkeit besitzt, Wasserstoff auf Benzol und seine Homologen zu übertragen. Er verwendet das Löwsche Platinschwarz, das in einem Lösungsmittel, gewöhnlich Aether,

---

4. „Anorganische Fermente" Leipzig 1901.

5. C. r. seit 1897 referiert im C.

6. Ber. 41, 1475, 2199 (1908); 42, 1842, 1850 (1909); 43, 1176 (1910), 44, 3426 (1911); Ann. 378, 93 (1911).

7. Journ. d. russ. Phys. chem. Gesellsch. 39, 607; C. 1907 II, 1324; 40, 276; C. 1908 II, 1995.

suspendiert ist. Durch die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel gelang es ihm, eine Reihe von aromatischen Stoffen, wie Benzol, Phenol, Naphtalin, aber auch heterozyklischen, wie Pyrrol, in die entsprechenden hydrierten Derivate umzuwandeln.

Ein Nachteil der Methode Willstätters liegt in der langen Dauer der Reduktion. C. Paal[8] wendet nun, von dem Grundsatze ausgehend, daß die Reduktionsgeschwindigkeit von der mehr oder weniger feinen Verteilung der Metalle abhängig sei, die Platinmetalle in kolloidaler Form an. Die kolloidalen Metalle werden durch Reduktion ihrer Salze bei Gegenwart der durch alkalische Spaltung aus dem Eialbumin enthaltenen Protalbin- und Lysalbinsäure[9], resp. deren Alkalisalze, die als Schutzkolloid dienen, hergestellt[10]. Die kolloidalen Lösungen werden nach der Dialyse zur Trockne verdampft und stellen einen sehr handlichen Katalysator dar, haben aber den Nachteil, nur bei leicht zu reduzierenden Substanzen wirksam zu sein — die Benzolhydrierung läßt sich damit nicht ausführen. — C. Keller und A. Schwarz[11] verwenden als Schutzkolloid mit organischen Säuren abgebautes Albumin. Der so erhältliche Katalysator gestattet auch die Verwendung von verdünnter Essigsäure als Lösungsmittel der zu reduzierenden Substanzen.

Einen weiteren Ausbau und eine wesentliche Verbesserung der Methoden der katalytischen Reduktion unter Anwendung kolloidaler Metalle, brachten die Arbeiten von A. Skita. Bei dieser Methode kommt Gummi arabicum[12]

---

8. C. Paal und Amberger B. 38, 1406 etc.

9. C. Paal, Ber. 35, 2195 (1902).

10. C. Paal und C. Amberger, Ber. 37, 124 (1904), 38, 1398 (1905).

11. Ber. 45, 1946 (1912).

12. Ber. 42, 1627 (1909); siehe auch D. R. P. 230724 vom 29. IV.

als Schutzkolloid in Anwendung. Dadurch wird es möglich, in ziemlich starker Essigsäure zu arbeiten und selbst schwer lösliche Verbindungen zu reduzieren. Die Apparatur ist im wesentlichen in der Dissertation von W. A. Meyer[13] beschrieben.

Die vorliegende Studie hatte zunächst zum Ziel — einer Anregung des Herrn Prof. Skita folgend — ein Verfahren auszuarbeiten, das die Herstellung hydroaromatischer Aldehyde und Ketone aus den zugehörigen aromatischen Aldehyden und Ketonen ermöglichen sollte. Hierbei zeigte sich bald, daß sich der Durchführung dieses Problems Schwierigkeiten mancher Art in den Weg stellten. Vor allem setzt die Reduktion an der ungewünschten Stelle ein: wird Benzaldehyd in essigsaurer Lösung unter Zusatz von kolloidalem Platin mit Wasserstoff geschüttelt, so lagert sich zunächst an die Aldehydgruppe ein Molekül Wasserstoff an unter Uebergang in Benzylalkohol. Beim Weiterschreiten der Reduktion wird unter Wasserabspaltung ein zweites Molekül aufgenommen und als Reaktionsprodukt Toluol erhalten, welches dann leicht durch weitere Reduktion in Hexahydrotoluol übergeht. Reduziert man in gleicher Weise den Anisaldehyd, so bleibt die Reduktion beim p-Kresolmethyläther stehen, da die CH_3O-Gruppe die Kernhydrierung ungemein erschwert.

Durch direkte Reduktion eines aromatischen Aldehyds ist es also nicht möglich, den zugehörigen zyklischen zu erhalten. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob die Gewinnung des Hexahydrobenzaldehyds dadurch ermöglicht wird, daß man Derivate des Aldehyds der Reduktion unterzieht, die Aldehydgruppe also gegen die Wasserstoffanlagerung

---

1909; C. 1911, I, 522, A. Skita „Ueber katalytische Reduktionen organischer Verbindungen", Stuttgart 1912.

13. W. A. Meyer, Dissertation, Karlsruhe 1912.

schützt. Jedoch zeigte es sich, daß weder das Diacetat noch das Acetal zum gewünschten Zwecke geeignete Verbindungen sind, da beide relativ unbeständige Körper darstellen und als Reduktionsprodukt wiederum Hexahydrotoluol liefern.

Um dieses Ziel zu erreichen, mußte nach beständigeren Derivaten des Benzaldehyds gesucht werden. Versuche mit Benzylidenanilin zeigten, daß in den Schiffschen Basen Verbindungen vorliegen, welche bei der Reduktion nicht gespalten werden. Die relativ schwere Löslichkeit schaltet jedoch diese Kondensationsprodukte als Ausgangskörper für ein allgemeines Verfahren aus. Weiterhin geht Benzylidenanilin, ebenso wie sein Dibromid — letzteres unter Abspaltung von Bromwasserstoff — zunächst in Benzylanilin über und erst nach der Absättigung der Seitenkette beginnt die Kernhydrierung. Die Spaltung von Benzylanilin in Benzaldehyd und Anilin gelingt höchstens bei gleichzeitiger Oxydation. Bei der im Kern gesättigten Verbindung liegt der Fall natürlich auch nicht günstiger.

Da es bei der Reduktion des Benzaldehyds und seiner Derivate nicht gelungen war, Hexahydrobenzaldehyd zu erhalten, wurde versucht, die niedere Oxydationsstufe, den Hexahydrobenzylalkohol herzustellen, um diesen dann durch Oxydation in Aldehyd zu verwandeln. Wie oben ausgeführt, geht Benzylalkohol bei der Reduktion in Toluol über. Man mußte also auch in diesem Falle nach einem Schutzmittel für die CH_2OH-Gruppe suchen. Die Aussichten waren hierbei schon viel günstiger, denn die Ester und Aether eines Alkohols sind sehr beständige Verbindungen. Die zunächst untersuchten Derivate, das Acetat und das Benzoat, erwiesen sich als ungeeignet, da sie rasch verseift werden, und der frei werdende Benzylalkohol in Toluol übergeführt wird. Die Reduktion des Benzylbenzoats ergab Hexahydrotoluol und Benzoesäure und selbst nach längerer Einwirkung von

Wasserstoff wurde letztere nicht im Kern gesättigt. Die Gruppe COOH erschwert also die Kernreduktion ungemein.

Die Veresterung eines Alkohols bietet, wie oben ausgeführt, nicht den gewünschten Schutz. Erst durch Reduktion des Benzyläthers gelangt man zu Derivaten des Hexahydrobenzylalkohols. Bei der Hydrierung des Benzyläthyläthers erhält man z. B. den Hexahydrobenzyläthyläther in einer Ausbeute von 90%. Nebenbei entstand etwas Hexahydrotoluol, sodaß selbst beim Aether eine geringe Verseifung eingetreten war.

Durch Hydrolyse des Hexahydrobenzyläthyläthers erhält man leicht den Alkohol selbst und aus diesem durch Oxydation Hexahydrobenzaldehyd. Methylzyklohexan läßt sich ebenfalls leicht zum Aldehyd oxydieren, jedoch läßt sich diese Darstellungsweise nicht verallgemeinern.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Aldehydgruppe nicht direkt am Kern sitzt — d. i. beim Phenylacetaldehyd. Dieser geht bei der katalytischen Reduktion ebenfalls zunächst in den entsprechenden Alkohol über, aber beim Weiterschreiten der Reduktion wird die Alkoholgruppe langsamer reduziert, so daß die Kernhydrierung schon vorher beendet ist; man erhält den hexahydrierten Alkohol in einer Ausbeute von 55—60% neben dem Kohlenwasserstoff. Ein direkter Schutz der Aldehydgruppe ist auch in diesem Falle nicht durchzuführen.

Die erste Reduktionsstufe, der Phenyläthylalkohol, hat als Hauptbestandteil des Rosenöles auch technisches Interesse. Es wird bei obiger Herstellung quantitativ erhalten, während man bei den früheren Reduktionsmethoden stets nur Ausbeuten von etwa 70% erzielte. Bei weiterer Reduktion greift diese im Kern ein, während die Reduktion der Alkoholgruppe und die Wasserabspaltung nebenher verläuft.

Versuche, die Alkoholgruppe durch acetylieren zu schützen, haben ergeben, daß auch in diesem Falle der Ester verseift wird und man das gleiche Ergebnis erhält, wie ohne die Acetylgruppe. Phenyläthylacetat läßt sich aus dem Phenylvinylacetat durch Reduktion gewinnen. Das Letztere entsteht leicht aus dem Phenylacetaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, auch Natriumacetat. Man hat hiermit einen einfachen Weg, aus dem Phenylacetaldehyd den Phenyläthylalkohol und dessen Acetal zu erhalten, da beide Reduktionen quantitativ verlaufen.

Aus dem Hexahydrophenyläthylalkohol läßt sich der Hexahydrophenylacetaldehyd durch Oxydation ohne besondere Schwierigkeiten gewinnen.

Wendet man dieselben Methoden auf Zimtaldehyd an, so findet man, daß bei dessen Reduktion zunächst ebenfalls der Alkohol gebildet wird; beim Weiterschreiten der Reduktion wird Wasserstoff im Kern angelagert, während die Wasserabspaltung noch langsamer erfolgt, wie im Falle des Phenyläthylalkohols. Man erhält den hexahydrierten Alkohol in einer Ausbeute von 70 bis 80%. Es ergibt sich die interessante Tatsache, daß eine OH-Gruppe in der Seitenkette um so schwieriger reduziert wird, je weiter sie vom Kern entfernt ist. Eine vollständige Erklärung für diese Erscheinung konnte noch nicht aufgefunden werden, sie dürfte aber in der verschiedenen Art der eingangs erwähnten Anlagerung von Platin an Doppelbindungen und reduzierbare Gruppen gesucht werden.

Von Interesse war es nun, festzustellen, wie sich eine OH-Gruppe am Kern, also z. B. Phenol, bei der katalytischen Reduktion verhält. Hierbei zeigte es sich, daß das Phenol in Cyklohexanol und Cyklohexanon übergeht, welche beide in ungefähr gleichen Mengen entstehen, während eine Reduktion zum Kohlenwasserstoff nicht stattfindet.

Weiterhin war es, wie oben erwähnt, meine Aufgabe, zu untersuchen, wie sich aromatische Ketone bei der katalytischen Reduktion verhalten: Wird Acetophenon genau in der gleichen Weise wie Benzaldehyd in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin mit Wasserstoff geschüttelt, so zeigte es sich, daß die Reduktion zunächst bei der Ketogruppe einsetzt und diese zur Alkoholgruppe reduziert. Bei weiterer Einwirkung von Wasserstoff entsteht Aethylbenzol und schließlich Hexahydroäthylbenzol.

Die Darstellung von Hexahydroacetophenon auf direktem Wege ist also hier ebensowenig möglich, wie die entsprechende Reaktion bei Aldehyden. Ein Versuch, die Ketogruppe durch Verwandlung in das Oxim zu stabilisieren, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Zwar erhält man ein Amin, welches sich mehr oder weniger leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure und darauffolgende Oxydation in ein Keton verwandeln läßt, jedoch mit so wenig befriedigender Ausbeute, daß die Methode als Darstellungsverfahren nicht in Betracht kommt.

Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man, wenn man Acetophenon zunächst zum Alkohol reduziert, dann die Alkoholgruppe veräthert und dann weiter reduziert. Man erhält auf diese Weise den Aether des Hexahydrophenylmethylcarbinols und nach dessen Verseifung und Oxydation Hexahydroacetophenon.

Bei der Reduktion von Benzophenon erhält man zunächst Benzhydrol, dann Diphenylmethan und schließlich Dodekahydrodiphenylmethan.

Während man beim Diphenylmethan die beiden Wasserstoffatome am Methan durch Brom ersetzen kann und hieraus durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäure leicht das Keton erhält, zeigt sich beim Dodekahydrodiphenylmethan, daß durch die Absättigung der Doppelbindungen im Kern die Methanwasserstoffatome ihre Sonderstellung

eingebüßt haben. Durch Einwirkung auf Brom wird nur Wasserstoff als Bromwasserstoff abgegeben und man erhält wieder ungesättigte Verbindungen.

Die Darstellung von Dodekahydrodiphenylmethan gelingt gut, wenn man vom Benzhydrol ausgeht, dieses in einen Aether überführt und den Aether reduziert. Man erhält in sehr guter Ausbeute den Aether des Dodekahydrobenzhydrols und aus diesem durch Verseifung den Alkohol selbst, welcher durch Oxydation in das Dodekahydrobenzophenon übergeht.

Experimenteller Teil.

Die Apparatur.

Bei der Reduktionsmethode nach A. Skita muß das die zu reduzierende Substanz enthaltende Gefäß während des Einleitens von Wasserstoff kräftig geschüttelt werden. Das Reaktionsgefäß wird deshalb auf einer durch einen Elektromotor angetriebenen Schüttelmaschine befestigt, und die Verbindung zwischen Flasche und dem Gasbehälter mittels einer Kupferspirale hergestellt. Als Reaktionsgefäß dient eine starkwandige Flasche (Sektflasche). Das Gaseinleitungsrohr ist erweitert und in den Hals der Flasche eingeschliffen. Es wird durch eine Klemmvorrichtung festgehalten[14].

Der Gasbehälter ist ein ungefähr 8 Liter fassender Messingzylinder. Ein Wasserstandglas ermöglicht den jeweiligen Gasinhalt festzustellen. Auf dem Deckel des Zylinders ist ein Manometer angebracht, um den Arbeitsdruck zu messen, sowie ein Ventil mit Verschraubung zum Füllen und Entnehmen von Entnehmen von Wasserstoff. Die Ablesungen werden jeweils bei einem Ueberdruck von 1 Atmosphäre ausgeführt. Zu diesem Zweck ist ein Quecksilbermanometer angebracht. Der verbrauchte Wasserstoff wurde

14. Apparatenabbildung siehe Skita: Ueber katalytische Reduktionen organischer Verbindung. Stuttgart (Enke) 1912, S. 26.

durch Einleiten von Wasser ausgeglichen, wobei ein Ueberschuß von Wasser nach Ueberwindung der 760 ccm hohen Quecksilbersäule abfließen kann. Um die durch Niveaudifferenzen entstehenden Fehler ausschalten zu können, ist der Druckregler in der Höhe verschiebbar. Beim Ablesen wird das Manometer so verschoben, daß sein unteres Ende mit dem Wasserspiegel auf gleicher Höhe steht[15]).

Mehrere Hydrierungen mußten wegen der Schwerlöslichkeit in der Wärme ausgeführt werden. Die Flasche wurde hierbei von außen elektrisch geheizt, wobei die Höhe der Temperatur durch einen in den Stromkreis eingeschalteten Rheostaten leicht zu regeln war. Die Temperatur im Innern der Flasche konnte an einem Thermometer abgelesen werden, welches in der Gaszuleitungsröhre befestigt war, so daß man auch während der Hydrierung jederzeit die Temperatur der Flasche feststellen konnte[16].

Herstellung der Impflösung.

Die Hydrierungen wurden ohne Ausnahme nach dem Impfverfahren[17] ausgeführt, d. h. es wurde die Hauptmenge des als Katalysator dienenden Platins als Platinchlorid in Gegenwart von Gummiarabikumlösung zur Anwendung gebracht und durch Einleiten von Wasserstoff reduziert. Durch Zusatz einer kleinen Menge einer kolloidalen Platinlösung — Impflösung — wurde das Platin hierbei in kolloidaler Form abgeschieden.

1 g Kaliumplatinchlorür wurde in 25 ccm Wasser auf-

15. B. 45, 3494 (1912).
16. B. 48, 1498 (1915).
17. B. 45, 3580 (1912).

gelöst und mit einer Auflösung von 3 g Gummiarabikum[18] in 50 ccm Wasser versetzt. Dann wurde 1 g Soda in 25 ccm Wasser gelöst und der Mischung zugesetzt, die sich in einem genügend hohen Becherglas befindet. Es wurde unter Umrühren beinahe bis zum Sieden erwärmt, wobei die anfangs hellrosa gefärbte Lösung nach und nach dunkler und schließlich tief schwarzbraun wurde. Nun ließ man die kolloidale Lösung von Platinhydroxydul erkalten und drei Tage lang ausdialysieren. Am besten eignen sich hierzu in fließendes Wasser eingehängte Dialysierschläuche. Gegen Ende dialysiert man gegen destilliertes Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Hierauf wurde die Lösung im Hydrierapparat reduziert, wobei das Platinhydroxydul innerhalb zehn Minuten in Platin verwandelt wurde. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung auf 150 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthielt 0,00313 g Platin pro 1 ccm.

Aufarbeitung der Platinrückstände.

Nachdem man die Reaktionsprodukte durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausäthern gewonnen hatte, blieb das gesamte Platin meist in teilweise kolloidaler Form in der Flüssigkeit zurück. Zu dessen Rückgewinnung wurde mit einer Lösung von Eisenvitriol versetzt und mit Natronlauge Ferrihydroxyd gefällt, welches das Platin mit niederschlug. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und durch Salzsäure das Eisen aufgelöst. Durch Auflösen des Rückstandes in Königswasser, Fällen mit Ammoniumchlorid und Glühen des Platinsalmiaks wurde wieder reines Platin erhalten. Jeweils 1 g Platin wurde in Königswasser gelöst und nach dem Abtreiben der überschüssigen Säure

18. Gummi arab. albiss. von Merk in Darmstadt.

in 20 ccm Wasser gelöst, so daß 1 ccm der Platinchloridlösung 0,05 g Platin enthielt.

Als Versuchsobjekt wurde in erster Linie der Anisaldehyd gewählt und erst später der Benzaldehyd.

Reduktion von Anisaldehyd zu Anisalkohol und p-Kresolmethyläther.

5 g frisch destillierter Anisaldehyd wurden in 45 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit 30 ccm Wasser verdünnt. Als Katalysator diente eine Mischung von 5 ccm fünfprozentiger Platinchloridlösung und 5 ccm Impflösung, als Schutzkolloid 12,5 ccm einer zweiprozentigen Gummiarabikumlösung. Beim Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre wird zuerst das Platinchlorid reduziert, d. i. zu kolloidalem Platin, dann beginnt die Reduktion des Aldehyds. Nach einer Stunde werden 0,88 l Wasserstoff aufgenommen, d. h. die für 1 Molekül berechnete Menge. Die Reduktion wurde abgebrochen, die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurde das darin verteilte Oel durch Aussalzen und darauf folgendes Ausäthern gewonnen. Bei der fraktionierten Destillation wurde ein farbloses Oel von aromatischem Geruch bei 258° erhalten. Der Siedepunkt stimmt mit dem des Anisalkohols überein.

Bei einem zweiten Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen bis zur Beendigung der Wasserstoffabsorption geschüttelt. Im Laufe von 3 Stunden wurden bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären 1,8 l Wasserstoff aufgenommen — für zwei Moleküle berechnen sich 1,76 Liter. Die Lösung wurde unter Kühlung alkalisch gemacht und wie im vorhergehenden Versuche aufgearbeitet. Es wurde ein farbloses Oel vom Siedepunkt 175° erhalten. Die Analyse stimmt für p-Kresolmethyläther, $CH_3 . C_6H_4 . OCH_3$.

Analyse:

0,1785 g Subst. gaben 0,5153 g CO_2, 0,1310 g H_2O.

Für $C_8H_{10}O$

Ber.: C 78,62; H 8,25.

Gef.: C 78,73; H 8,21.

Der Anisaldehyd ist also in Anisalkohol übergeführt worden und dann unter Wasserabspaltung in p-Kresolmethyläther. Eine Kernreduktion wäre nur sehr langsam beendet worden, da Benzolderivate mit zwei Substituenten sehr schwer reduzierbar sind und außerdem der Rest OCH_3, wie die Reduktion von Anisol zeigt, sehr großen Widerstand entgegensetzt.

Reduktion von Benzaldehyd zu Toluol.

Die vollständige Reduktion der Aldehydgruppe zu Methyl konnte auch an dem Benzaldehyd erwiesen werden. 10 g Benzaldehyd wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zu einer Mischung von 10 ccm Platinchlorwasserstoffsäurelösung, die 0,5 g Platin enthielt, 25 ccm 2%ige Gummilösung, 8 ccm kolloidale Platinlösung (Impflösung) und 25 ccm Wasser gegeben. Es wird bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Verlauf von einer Stunde waren 2,26 Liter entsprechend 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, dann verlangsamte sich die Wasserstoffabsorption und erst nach zwei Stunden war ein zweites Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Reduktion wurde abgebrochen, um das Reaktionsprodukt nach der Aufnahme von 2 Mol H_2 zu untersuchen. Beim Neutralisieren schied sich auf der Oberfläche ein wasserhelles Oel ab, dessen Geruch schon einen Benzolkohlenwasserstoff vermuten ließ. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers destilliert. Bei 110° gingen

etwa 8 g einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit über. Der Siedepunkt sowie die Analyse stimmen mit den Daten des Toluols überein.

Analyse:

0,1855 g Subst. gaben 0,6223 g CO_2, 0,1426 g H_2O.

Für C_7H_8

Ber.: C 91,25; H 8,75.

Gef.: C 91,52; H 8,60.

Wird die Reduktion nach Aufnahme von $2H_2$ nicht unterbrochen, sondern weitergeführt, so wird das Toluol völlig hydriert.

Reduktion von Benzaldehyd zu Hexahydrotoluol.

5 g Benzaldehyd, gelöst in 100 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser wurden mit der gleichen Platinmenge wie in obigem Versuch (d. h. der doppelten Menge auf das Gewicht der Substanz bezogen) mit Wasserstoff geschüttelt. Bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären wurden innerhalb 6 Stunden 5,7 Ltr. Wasserstoff absorbiert. Die für den Uebergang des Benzaldehyds in Hexahydrotoluol berechnete Wasserstoffmenge beträgt 5,66 Ltr. Das durch Neutralisieren und Ausäthern gewonnene Reaktionsprodukt ging bei zweimaliger Destillation bei 102° über. Die Ausbeute betrug 4 g eines leichtbeweglichen, klaren Oeles, dessen Geruch nur wenig an Benzolhomologe erinnerte. Die durch die Analyse gefundenen Werte, sowie der Siedepunkt stimmen mit den für Hexahydrotoluol angegebenen überein.

Analyse:

0,1835 g Subst. gaben 0,5786 g CO_2, 0,2315 g H_2O.

Für C_7H_{14}

Ber.: C 85,62; H 14,38.

Gef.: C 85,99; H 14,30.

Versuche mit Derivaten von Aldehyden zwecks Behinderung der Reduktion der Aldhydgruppe in letzteren.

Versuche mit Benzaldehyddiacetat.

Herstellung desselben[19]:

Benzaldehyd wird destilliert und mit etwas mehr als 1 Mol Essigsäureanhydrid versetzt. Die Anwendung von 15 g Benzaldehyd gibt man dem Gemisch etwa 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, worauf Gelb- bis Rotfärbung unter starker Erwärmung eintritt. Beim Eingießen in Wasser verschwindet die Färbung und es scheidet sich das Diacetat zunächst als Oel ab. Dieses wird mit Sodalösung, dann mit Bisulfitlösung geschüttelt, mit Aether versetzt und von etwa entstandener Bisulfitverbindung abfiltriert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Aether verdampft. Beim Erkalten scheidet sich dann das Diacetat in weißen Kristallen aus, die mit möglichst wenig kaltem Aether gewaschen und dann auf Ton getrocknet werden. Im Vakuumexsikkator zerfließen die Kristalle, an der Luft sind sie einige Zeit haltbar. Schmelzpunkt 46°.

Reduktion des Benzaldehyddiacetats.

5 g Diacetat wurden in 100 g Eisessig und 25 ccm Wasser gelöst, als Katalysator ein Gemisch von 5 ccm Platinchlorwasserstoffsäurelösung (enthaltend 0,25 g Platin), 25 ccm Gummilösung und 8 ccm Impflösung zugesetzt. Im Verlaufe von 3 Stunden waren 2,86 Ltr. Wasserstoff absorbiert, also die für 5 Mol berechnete Menge. 2 Mol wurden zur Abspaltung von Essigsäure verbraucht, die rest-

19. J. J. Blanksma C. 1909 (2) 1220.

lichen drei zur Ueberführung des Toluols in Hexahydrotoluol. Da Essigsäure als Lösungsmittel verwendet wurde, konnte die bei der Spaltung entstehende Essigsäure nicht festgestellt werden, das einzige Produkt war das im vorhergehenden Versuch beschriebene Hexahydrotoluol.

Anstatt die Reduktion der Aldehydgruppe zu verhindern, verlief der Uebergang in Toluol viel rascher wie im ersten Versuch, da hier bei Aufnahme von Wasserstoff die sehr leicht einsetzende Verseifung eintritt und sofort Toluol gebildet wird. Durch einen zweiten Versuch, der nach Aufnahme von $2\,H_2$ unterbrochen wurde, konnte gezeigt werden, daß Toluol als Zwischenstufe auftritt.

Versuche mit Benzdiäthylacetal.

Herstellung[20]:

Das Acetal des Benzaldehyds wurde aus Benzaldehyd und 1%iger alkoholischer Salzsäure durch Stehenlassen während zweier Tage gewonnen. Sdp. 216°.

Reduktionsversuch:

5 g des Benzdiäthylacetals wurden in 100 ccm Eisessig und 25 g Wasser gelöst und die gleiche Menge des Katalysators wie im vorigen Versuch zugesetzt. Die Aufnahme der ersten zwei Mol erfolgte außerordentlich rasch, wobei Toluol entstand, das dann durch Aufnahme von drei weiteren Mol Wasserstoff in Hexahydrotoluol übergeht. Das bei der Aufarbeitung in bekannter Weise gewonnene Reduktionsprodukt ging bei der Destillation bei 102° über. Auch in diesem Falle war die Aldehydgruppe nicht wirksam geschützt worden und die Reduktion führte daher auch zum Kohlenwasserstoff.

---

20. E. Fischer B. 31, 548, 1013.

Wie bei der Reduktion des Benzaldehyds ausgeführt wurde, geht dieser bei der Reduktion über Benzylalkohol in Toluol über und dann erst setzt die Kernhydrierung ein. Hexahydrobenzylalkohol ist also auf direktem Weg nicht zu erhalten. Es wurde daher das Acetat des Benzylalkohols hergestellt und dieses der Reduktion unterworfen. Das Benzylacetat wird durch 20—30stündiges Kochen von Benzylchlorid mit Natriumacetat und Eisessig erhalten. Siedepunkt 216°.

Reduktion des Benzylacetats.

10 g Benzylacetat gelöst in 50 ccm Eisessig wurden zu einer Mischung gegeben aus 10 ccm Platinchlorwasserstofflösung = 0,5 g Platin und 25 ccm Gummilösung, 8 ccm Kolloid, 25 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig. Es hatte sich als zweckmäßig erwiesen, die Substanz zunächst in der Hälfte der anzuwendenden Menge Eisessig zu lösen, dann Platinchlorid, Gummi, Kolloid und Wasser zusammen zu mischen, und dann die zweite Hälfte Eisessig zuzufügen, erst hierauf wird die in Eisessig gelöste Substanz zugegeben. Auf diese Weise erhält man vollständig kolloidale Lösungen ohne ein Ausflocken befürchten zu müssen. Wasserstoffaufnahme nach

der ersten Stunde: 3,7 L (über 2 Mol)
„ zweiten „ 5,8 „
„ dritten „ 7,0 „
„ vierten „ 8,1 „ (berechnete Menge)

Weitere Aufnahme fand nicht statt.

Es waren also zusammen 5 Mol Wasserstoff aufgenommen worden, was schon darauf schließen ließ, daß das Acetat verseift worden und als Reduktionsprodukt nur Hexahydrotoluol zu erwarten war. Durch Neutralisieren und Ausäthern wurde ein helles Oel erhalten, das bei der fraktionierten

Destillation eine Fraktion von 102° und eine sehr geringe (etwa 0,98) zweite bei 198° ergab.

Um eine größere Menge dieser Substanz zu erhalten, wurden in einer entsprechend großen Absorptionsflasche 30 g des Acetats hydriert. Die Reduktion wurde bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geführt und wie oben aufgearbeitet. Auch bei diesem Versuch wurde nur eine kleine Menge der höher siedenden Substanz erhalten. Ein weiterer Versuch, welcher nicht ganz bis zu Ende geführt wurde, zeigte, daß fast die ganze Menge des Acetats zunächst verseift wird und erst dann die eigentliche Kernhydrierung einsetzt. Da aber gleich zu Beginn ein geringer Teil eine Reduktion im Kern erfährt, entstand eine kleine Menge des hexahydrierten Acetats. Die aus verschiedenen Versuchen gesammelte Substanz gab bei der Analyse Werte, die für das Acetat des Hexahydrobenzylalkohols stimmen.

Analyse:

0,1448 g Substanz gaben 0,3658 g CO_2, 0,1350 g H_2O.

Für $C_9H_{16}O_2$

Ber.: C 69,17; H 10,33.

Gef.: C 68,92; H 10,43.

Reduktion des Benzylbenzoats.

Um zu zeigen, daß die Ester des Benzylalkohols bei der Reduktion verseift werden, wurde noch das Benzylbenzoat (Siedepunkt 345°) reduziert. 5 g des Benzoats, gelöst in 100 ccm Eisessig, wurden mit einer Mischung von 10 ccm Platinchlorwasserstoffsäurelösung, enthaltend 0,5 g Platin, versetzt, und 25 g Gummilösung, 8 ccm Impflösung und 25 ccm Wasser zugesetzt. Die Löslichkeit des Benzylbenzoats ist in der Kälte nicht hinreichend, um bei diesem Ansatz die Gesamtmenge der Substanz in Lösung zu bringen. Die

Reduktion wurde deshalb in einer elektrisch heizbaren Flasche ausgeführt. In das Gaseinleitungsrohr war ein Thermometer eingesetzt, um die Temperatur in der Flasche beobachten zu können. Der Heizdraht war auf einen unten verschlossenen Zylinder aufgewickelt. Mit Hilfe von Widerständen ließ sich die Temperatur bequem konstant halten. Die Flüssigkeit wird vor dem Einfüllen in die Flasche auf die Versuchstemperatur, meist 50—60°, gebracht, desgleichen die Flasche, um das Gasvolumen bei dieser Temperatur ablesen zu können. Eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, daß dieses Verfahren genügt, um große Fehler beim Ablesen des Volumens zu vermeiden.

Nach Ablauf der ersten Stunde waren bereits 2 L absorbiert, der Rest beanspruchte eine halbe Stunde, d. h. bis 2,3 L (die berechnete Menge) absorbiert waren. Beim Aufarbeiten in der gleichen Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde neben Hexahydrotoluol eine Substanz vom Smp. 121,5° erhalten. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem der Benzoesäure überein. Um diese Vermutung zu bekräftigen, wurde die erhaltene Substanz mit reiner Benzoesäure gemischt, dabei wurde der gleiche Schmelzpunkt beobachtet.

Reduktion eines Aethers des Benzylalkohols: des Benzyläthyläthers.

Der Benzyläthyläther wurde durch Erhitzen von Benzylchlorid mit alkoholischem Kali gewonnen. Sdp. 185°.

5 g des Aethers wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu einer Mischung gegeben, welche aus 10 ccm Platinchloridlösung, 8 ccm Impflösung, 20 ccm Gummilösung, 27 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig bestand. Die Lösung wurde in eine Absorptionsflasche gebracht und bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären mit Wasserstoff geschüttelt. Nach

Verlauf von 2 Stunden waren 2,7 L Wasserstoff aufgenommen, d. h. etwas mehr als sich für 3 Mol berechnen. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und das Reduktionsprodukt durch Ausäthern gewonnen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers wurde destilliert und dabei eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 165° erhalten. Die Analyse bestätigt die Vermutung, daß hier der Hexahydrobenzyläthyläther vorliegt. Ausbeute 4,2 g.

Analyse:

0,2125 g Substanz gaben 0,5949 g CO_2, 0,2400 g H_2O.

Für $C_9H_{18}O$

Ber.: C 75,98; H 12,76.

Gef.: C 76,35; H 12,64.

Je 5 g des Alkohols wurden durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verseift. Dabei wurden etwa 4 g Hexahydrobenzylalkohol vom Siedepunkt 181° erhalten.

Analyse:

0,1957 g Substanz gaben 0,5296 g CO_2, 0,2179 g H_2O.

Für $C_7H_{14}O$

Ber.: C 73,63; H 12,36.

Gef.: C 73,81; H 12,46.

Oxydation von Hexahydrobenzylalkohol zum Hexahydrobenzaldehyd.

Der Hexahydrobenzaldehyd[21] wurde durch Oxydation des Hexahydrobenzylalkohols mit Chromsäure gewonnen. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man den Aldehyd in befriedigender Ausbeute.

5 g Hexahydrobenzylalkohol wurden in 8 g Eisessig

21. N. Zelinsky und J. Gutt B. 40, 3050.

gelöst und die Lösung in eine warme Lösung von 6 g Kaliumbichromat in 70 g Wasser, welche mit 4 g Schwefelsäure versetzt war, eingetragen. Die Mischung wurde dann bis zur Grünfärbung erhitzt und endlich der gebildete Aldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Aus dem Destillat wurde das Reaktionsprodukt mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde im Wasserstoffstrom destilliert, wobei eine Hauptfraktion bei 158—160° erhalten wurde. Bei nochmaligem Destillieren ging sie restlos bei 157° über als eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch sehr wenig an Bittermandelöl erinnert, vielmehr einen für die hydroaromatischen Alkohole und Aldehyde charakteristischen Geruch nach frischen Blättern zeigt.

Analyse:

0,2257 g Substanz gaben 0,6196 g CO_2, 0,2119 g H_2O.

Für $C_7H_{12}O$

Ber.: C 74,93; H 10,79.

Gef.: C 74,94; H 10,52.

Zur Herstellung des Semikarbazons

wurde der oben erhaltene Aldehyd mit einer Auflösung von 5 g Semikarbazidchlorhydrat und 5 g Natriumacetat in 15 g Wasser und 10 g Alkohol über Nacht geschüttelt. Das ausgeschiedene Semikarbazon wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 170°.

Oxydation von Hexahydrotoluol zu Hexahydrobenzaldehyd.

Die Oxydation wurde nach einer Patentschrift der Elberfelder Farbwerke[22] ausgeführt. Das Verfahren beruht darauf,

daß z. B. Toluol in Eisessiglösung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit Chromsäure oxydiert wird, wobei man das Diacetat des Aldehyds erhält. Da bei dieser Arbeitsweise der jeweils gebildete Aldehyd acetyliert und somit gegen weiteren Angriff der Chromsäure geschützt wird, so schien es vorteilhaft, die Methode auf Hexahydrotoluol anzuwenden.

40 g Essigsäureanhydrid wurden unter guter Kühlung mit 40 g Eisessig und 15 g Schwefelsäure gemischt und dann 5 g Hexahydrotoluol zugegeben. Hierauf wurde auf 0° abgekühlt und dann unter gutem Rühren die Chromsäure (10 g) allmählich eingetragen, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10° gehalten wurde. Die anfangs rotbraune Lösung färbte sich bald grün und es schied sich eine zähe grüngefärbte Substanz aus. Die Reaktionsmasse wurde nun auf Eis gegossen und dann ausgeäthert. Es gelang nicht, das Acetat zu fassen, da sich dieses anscheinend sehr leicht zersetzt. Dagegen wurde sofort der Hexahydrobenzaldehyd erhalten, der bei der Destillation im Kohlensäurestrom bei 158° übergeht.

Der Hexahydrobenzaldehyd[23] gibt beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung eine weiße Bisulfitverbindung, aus der er leicht wiedergewonnen werden kann, jedoch erleidet er hierbei eine teilweise Polymerisation. Ueberhaupt ist die Neigung zur Polymerisation so groß, daß man beim jeweiligen Destillieren einen sehr erheblichen Substanzverlust hat.

Darstellung des Hexahydrobenzaloxims.

Nach der Arbeitsweise von N. Zelinsky und

22. D. R. P. 121 788 Kl. 120.

23. Wallach A. 347, 331.

J. Gutt[24] wurden 3 g salzsaures Hydroxylamin in 7 g Wasser gelöst, 3 g Hexahydrobenzaldehyd zugefügt und hierauf mit 40 g einer 25%igen Aetzkalilösung versetzt. Beim Einleiten von Kohlensäure schwamm das Oxim als Oel obenauf. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen und dieser nach dem Trocknen verdampft. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank war das Oel zu einer Kristallmasse erstarrt. Durch Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther wurden weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 90—91° erhalten.

Analyse:

0,1473 g Substanz gaben 14,2 ccm N, 740 mm, 17°.

Für $C_7H_{13}NO$

Ber.: N 11,02.

Gef.: N 10,84.

Versuche mit dem Phenylacetaldehyd.
Herstellung des Phenylacetaldehyds.

Phenylacetaldehyd wurde nach den Patenten[25] von Hugo Erdmann hergestellt. Dieses Verfahren geht von der Zimtsäure aus, deren Kaliumsalz bei der Einwirkung vom Brom intermediär in das Dibromid und durch Verseifung des letzteren in das Kalisalz einer unbeständigen Dioxysäure $C_6H_5 . CHOH . CHOH . COOK$ übergeführt wird, welch letztere sich zu einem β-Lakton

$$C_6H_5 . CH . CH . OK$$
$$\quad\quad\quad

Phenylacetaldehyd,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH . OH \\ \qquad\quad \cdot \quad \cdot \\ \qquad\quad O \;.\; CO \end{array} = CO_2 + C_6H_5 . CH_2 . CHO$$

α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton — Phenylacetaldehyd

Die Ausbeute ist bei genauer Innehaltung der (ausführlich angebenen) Vorschrift befriedigend. Von einer Wiedergabe der letzteren kann deshalb hier wohl der Kürze halber abgesehen werden.

Reduktion des Phenylacetaldehyds zu Phenyläthylalkohol.

6,8 g Phenylacetaldehyd wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung zu einer Mischung von 5 ccm Platinchlorwasserstoffsäurelösung (0,25 g Pt), 25 ccm Gummilösung, 25 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig gegeben. Die Lösung, welche vollständig klar war, wurde bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Absorption von 1,5 L (ein Molekül = 1,480 L), welche innerhalb einer Stunde erfolgte, wurde der Versuch unterbrochen. Durch Neutralisieren und Ausäthern wurde das Reduktionsprodukt gewonnen, und dieses dann fraktioniert. Zuerst ging ein kleiner Teil bei 134°, der Hauptteil bei 213—216° über. Die erste Fraktion erwies sich als Aethylbenzol, die zweite Fraktion stellte eine wasserhelle, dickflüssige, angenehm riechende Flüssigkeit dar. Der Siedepunkt sowie die Elementaranalyse stimmen mit den Daten des Phenyläthylalkohols überein.

Darstellung von Hexahydrophenyläthylalkohol durch Reduktion von Phenylacetaldehyd.

1. Ueberführung des Phenylacetaldehyds in Phenyläthylalkohol.

5 g Phenylacetaldehyd wurden in 100 ccm Eisessig gelöst. Zur Uebertragung des Wasserstoffes diente eine Mischung von 5 ccm Platinchlorwasserstoffsäurelösung (enthaltend 0,25 g Pt), 25 ccm 2%ige Gummilösung, 10 ccm Impflösung und 25 ccm Wasser. Bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären wurde mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme der 2 Atome Wasserstoff war nach Verlauf von 1 Stunde beendet. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel destilliert. Hierbei wurden 4,2 g einer angenehm nach Rosen duftenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 212° erhalten.

Analyse:

0,1984 g Substanz gaben 0,5718 g CO_2, 0,1472 g H_2O.

Für $C_8H_{10}O$

Ber.: C 78,65; H 8,26.

Gef.: C 78,62; H 8,33.

2. Ueberführung von Phenylacetaldehyd in Hexahydrophenyläthylalkohol.

5 g Phenylacetaldehyd wurden auf die gleiche Weise mit der doppelten Platinmenge wie beim vorigen Versuche, so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis die für 4 Mol H_2 berechnete Menge aufgenommen war. Innerhalb zwei Stunden waren 4,0 L Wasserstoff, d. h. etwas mehr als die

theoretische Menge (3,96 L), aufgenommen. Das Reaktionsprodukt ergab bei der fraktionierten Destillation zwei Fraktionen. Die erste in einer Menge von etwa 40% ging bei 134°, dem Siedepunkt des Hexahydroäthylbenzols über, die zweite bei 207—209°.

Analyse für die Fraktion 1. Siedepunkt 134°:

0,1942 g Substanz gaben 0,6110 g CO_2, 0,2517 g H_2O.

Für C_8H_{16}

Ber.: C 85,70; H 14,30.

Gef.: C 85,81; H 14,5.

Analyse der zweiten Fraktion, Siedepunkt 207—209°, nach zweimaliger Destillation:

0,2212 g Substanz gaben 0,6061 g CO_2, 0,2442 g H_2O.

Für $C_8H_{16}O$

Ber.: C 74,93; H 12,58.

Gef.: C 74,73; H 12,35.

Bei der angegebenen katalytischen Reduktion des Phenylacetaldehyds wurden also 40% in Hexahydroäthylalkohol übergeführt. Im Gegensatz zum Benzaldehyd, welcher, bevor die Kernhydrierung einsetzt, zum Kohlenwasserstoff reduziert wird, erhält man beim Phenylacetaldehyd etwa 60% des hexahydrierten Alkohols.

Darstellung des Phenylvinylacetats.

Phenylacetaldehyd reagiert mit Essigsäureanhydrid in der Enolform unter Bildung des Phenylvinylacetats:

$C_6H_5CH_2CHO$	$C_6H_5CH=CHOH$
Phenylacetaldehyd	Phenylvinylalkohol

Folgt man bei der Herstellung des Phenylvinylacetats

der Vorschrift von Semmler[26] — einstündiges Erhitzen von Phenylacetaldehyd mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser —, so erhält man entgegen den Angaben eine Ausbeute von Phenylvinylacetat in Höhe von nur etwa 50%. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute wird durch Zusatz von Natriumacetat oder weniger Tropfen Schwefelsäure erzielt.

15 g frisch destillierter Phenylacetaldehyd werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde, um Polymerisation und Bildung von Diacetat zu vermeiden, sofort in Wasser gegossen und die überschüssige Essigsäure durch Zugabe von Natriumcarbonat neutralisiert. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers im Vakuum destilliert. Es werden hierbei 14,5 g reines Phenylvinylacetat vom Siedepunkt 122—126° bei 14 mm erhalten, d. h. etwas über 76% der Theorie. Da Phenylacetaldehyd sowie dieses Acetat stark zur Polymerisation neigen, ist es zweckmäßig, die Reaktion an einem Tage durchzuführen und dafür zu sorgen, daß das Acetat nicht längere Zeit mit sauren oder alkalischen Agentien in Berührung bleibt.

Die Reduktion des Phenylvinylacetats führt zu Hexahydrophenyläthylalkohol über das Acetat des Phenyläthylalkohols. Nebenbei entsteht in geringer Menge etwas Hexahydroäthylbenzol, sowie das Acetat des Hexahydrophenyläthylalkohols.

Acetat des Phenyläthylalkohols durch Reduktion von Phenylvinylacetat.

5 g Phenylvinylacetat wurden in 50 ccm Eisessig gelöst

und zu der mit weiteren 50 ccm Eisessig versetzten kolloidalen Lösung, welche 0,25 g Platin enthielt, zugesetzt. Innerhalb einer Stunde wurde bei einem Druck von 3 Atmosphären die für 1 Mol H_2 berechnete Menge 0,74 L aufgenommen. Nach dem Neutralisieren der Essigsäure mit Alkali wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 14 mm ging bei 112—114° ein wasserhelles Oel über. Die Analyse zeigt, daß hierbei das Acetat des Phenyläthylalkohols gebildet wurde.

Analyse:

0,1918 g Substanz gaben 0,1558 g CO_2, 0,1224 g H_2O.

Für $C_{10}H_{12}O_2$

Ber.: C 73,17; H 7,32.

Gef.: C 73,34; H 7,14.

Wurde die Reduktion mit der gleichen Menge Substanz, jedoch mit 0,5 g Platin ausgeführt, so wurde beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes eine Fraktion erhalten, zwischen 206—209°, die eine farblose, nach Blättern riechende Flüssigkeit darstellt. Die Analyse zeigte, daß das Acetat des Phenyläthylalkohols verseift wurde und als Reduktionsprodukt in der Hauptsache Hexahydrophenyläthylalkohol entstnden war.

3 g des so erhaltenen Hexahydrophenyläthylalkohols wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gekocht und nach dem Abkühlen in Wasser gegossen. Die überschüssige Säure wurde mit Alkali abgestumpft und das Acetylierungsprodukt ausgeäthert. Nach dem Trocknen wurde der Aether verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurde eine Fraktion von 104° bei 15 mm erhalten. Die Analyse beweist das Vorliegen des Acetats.

---

26. B. 42, 589 (1909).

Analyse:
0,2194 g Substanz gaben 0,5699 g CO_2, 0,2051 g H_2O.
Für $C_{10}H_{18}O_2$
Ber.: C 70,59; H 10,59.
Gef.: C 70,84; H 10,46.

Hexahydrophenylacetaldehyd.

Dieser Aldehyd wurde aus dem Hexahydrophenyläthylalkohol durch Oxydation gewonnen. Aus einer Reihe von Versuchen erwiesen sich die folgenden Mengenverhältnisse als die günstigsten: 8 g Hexahydrophenyläthylalkohol wurden in 8 g Eisessig gelöst und in eine warme Lösung von 6 g Kaliumbichromat in 70 g Wasser, welche mit 4 g Schwefelsäure versetzt war, eingetragen. Durch Erhitzen bis zur Grünfärbung wurde die Oxydation zu Ende geführt. Hierauf wurde das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, wobei eine wasserklare Flüssigkeit überging. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers im Vakuum destilliert. Dabei ging bei 96° unter 14 mm Druck die Hauptmenge über. Zur Reinigung wurde das Semikarbazon dargestellt, dieses durch Umkristallisieren gereinigt und dann vorsichtig zerlegt.

Semikarbazon des Hexahydrophenylacetaldehyds.

Der oben erhaltene Aldehyd wurde mit einer Auflösung von 5 g Semikarbizidchlorhydrat und 5 g Natriumacetat in 15 g Wasser und 10 g Alkohol über Nacht geschüttelt. Das ausgeschiedene Semikarbazon wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Kleine weiße Nädelchen vom Smp. 210°, schwer löslich in Benzol und Petroläther.

Analyse:

0,1432 g Substanz gaben 29,3 ccm N, 17°, 746 mm.

Für $C_9H_{17}ON_3$

Ber.: N 22,95.

Gef.: N 23,18.

Der aus dem Semikarbazon freigemachte Aldehyd siedet bei 96—98° bei 14 mm.

Analyse:

0,2153 g Substanz gaben 0,5998 g CO_2, 0,2078 g H_2O.

Für $C_8H_{14}O$

Ber.: C 76,19; H 11,11.

Gef.: C 75,98; H 10,80.

Versuche mit dem Zimtaldehyd.

Reduktion von Zimtaldehyd.

5 g Zimtaldehyd werden in 50 ccm Eisessig gelöst und diese Auflösung unter Umschütteln in eine Mischung, bestehend aus 10 ccm Platinchloridlösung, 25 g Gummiarabikumlösung, 8 ccm Impflösung, 25 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig eingetragen. Bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären wurde so lange unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt, bis eine Absorption nur noch äußerst langsam erfolgte. Dieser Punkt war nach vier Stunden erreicht worden, wobei im ganzen 4,830 L aufgenommen waren, d. h. etwas mehr als für 5 Mol (4,615 L) berechnet. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde wiederholt ausgeäthert, die vereinigten Aetherauszüge nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers fraktioniert. Bei der Destillation wurden 2 Fraktionen erhalten, die erste bei 146—148° und die zweite bei 202°.

Die Analyse der ersten Fraktion, etwa 25—30%, stimmt

mit den für Hexahydropropylbenzol geforderten Daten überein. Es gelang nicht, Brom zu addieren (was für das Vorhandensein einer Doppelbindung spräche), noch noch einen Ester darzustellen.

Analyse:

0,2302 g Substanz gaben 0,7210 g CO_2, 0,2967 g H_2O.

Für C_9H_{18}

Ber.: C 85,72; H 14,28.

Gef.: C 85,43; H 14,42.

Die Resultate der Analyse der zweiten Fraktion, etwa 70%, stimmen mit den für Hexahydrophenylpropylalkohol berechneten Daten überein.

Analyse:

0,2024 g Substanz gaben 0,5659 g CO_2, 0,2252 g H_2O.

Für $C_9H_{18}O$

Ber.: C 76,06; H 12,67.

Gef.: C 76,25; H 12,45.

Bei der vollständigen Hydrierung wurde der Zimtaldehyd größten Teils in den im Kern hydrierten und in der Seitenkette gesättigten Alkohol übergeführt, während eine Reduktion der Alkoholgruppe nur schwer eintrat.

Versuche mit Ketonen.

Reduktion von Acetophenon.

1. Reduktionsprodukt: α-Phenyläthylalkohol.

5 g Acetophenon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einem Gemisch versetzt, welches aus 5 ccm Platinchloridlösung (0,25 Pt), 20 ccm Gummilösung, 8 ccm Impflösung und 25 ccm Wasser bestand. Bei einem Ueberdruck

von 3 Atmosphären wurde mit Wasserstoff geschüttelt. Nach einer Aufnahme von 1 L Wasserstoff (entspr. 1 Mol), welche innerhalb einer halben Stunde stattgefunden hatte, wurde der Versuch abgebrochen und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Hierauf wurde mit Wasserdampf destilliert und das Reduktionsprodukt dem Destillat mittels Aether entzogen. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde destilliert. Hierbei ging die Substanz zwischen 202° und 205° über. Die Analyse sowie der Siedepunkt stimmen mit den α-Phenyläthylalkohol berechneten Daten überein.

Analyse:

0,2114 g Substanz gaben 0,6092 g CO_2, 0,1531 g H_2O.

Für $C_8H_{10}O$

Ber.: C 78,69; H 8,20.

Gef.: C 78,59; H 8,08.

2. Reduktionsprodukt: Aethylbenzol.

Bei einem zweiten Versuch unter den obigen Bedingungen wurde die Reduktion bis zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff durchgeführt, was etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Beim Aufarbeiten des Reduktionsproduktes wurde eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 136° erhalten. Die Analyse sowie der Siedepunkt stimmten für Aethylbenzol.

Analyse:

0,1673 g Substanz gaben 0,5546 g CO_2, 0,1390 g H_2O.

Für C_8H_{10}

Ber.: C 90,50; H 9,50.

Gef.: C 90,41; H 9,30.

3. Reduktionsprodukt: Hexahydroäthylbenzol.

Wurden 5 g Acetophenon unter den gleichen Bedingungen, jedoch mit der doppelten Menge Platin der Einwirkung

von Wasserstoff ausgesetzt, so wurden im Verlaufe von $2^1/_2$ Stunden 5 Mol Wasserstoff absorbiert. Nach der Aufnahme der ersten beiden Mol Wasserstoff trat ein kurzer Stillstand in der Absorption ein, d. i. nach der Bildung von Aethylbenzol, um dann aber rasch zu Ende zu verlaufen. Eine Erklärung hierfür konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden. Die Annahme, daß vielleicht das Aethylbenzol den Katalysator in seiner Wirksamkeit beeinträchtigen könnte, wurde durch die Hydrierung von Styrol widerlegt. Dabei wurde auch zunächst die Doppelbindung in der Seitenkette abgesättigt, worauf ohne Verzug die Kernhydrierung einsetzte.

Nachdem kein Wasserstoff mehr absorbiert werden konnte, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das Reduktionsprodukt durch Einleiten von Wasserdampf gewonnen. Das Destillat wurde wiederholt ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers destilliert. Bei der Destillation wurde eine intensiv riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 134° gewonnen. Die Analyse beweist das Vorliegen von Hexahydroäthylbenzol.

Analyse:

0,1784 g Substanz gaben 0,5622 g CO_2, 0,2299 g H_2O.

Für C_8H_{16}

Ber.: C 85,72; H 14,28.

Gef.: C 85,95; H 14,42.

Reduktion des Acetophenonoxims.

Das Oxim des Acetophenons wird leicht erhalten, wenn man die Lösung des letzteren in Alkohol mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda (gelöst in Wasser) versetzt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in glänzenden Nädelchen vom Smp. 59°.

Zur Reduktion löst man 5 g des Oxims in 50 ccm Eisessig, versetzt mit der kolloidalen Lösung und schüttelt bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären mit Wasserstoff. Als Kolloid diente eine Mischung von 10 ccm Platinchloridlösung (entsprechend 0,5 g Pt), 8 ccm Impflösung, 20 ccm Gummiarabikumlösung, 27 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig. Die Auflösung des Oxims wurde langsam der kolloidalen Lösung zugesetzt.

Im Verlaufe von $2^1/_2$ Stunden wurden 3,65 L Wasserstoff aufgenommen. Für eine Aufnahme von 5 H_2 berechnen sich 3,552 L. Zunächst wurde das Oxim in der Seitenkette zum Amin reduziert und dann durch weitere Aufnahme von 3 H_2 an dem Kern. Das Reduktionsprodukt wurde durch vorsichtiges Neutralisieren und Destillieren mit Wasserdampf gewonnen. Durch Aussalzen und Aufnehmen mit Aether, Trocknen des Letzteren und Destillation wurde eine stark riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 194° erhalten. Der Siedepunkt sowie das Resultat der Analyse sprechen für α-Amidohexahydroäthylbenzol. Die Ausbeute betrug 3 g.

Analyse:

0,1802 g Substanz gaben 0,5004 g CO_2, 0,2121 g H_2O.

Für $C_8H_{17}N$

Ber.: C 75,59; H 13,39.

Gef.: C 75,74; H 13,17.

0,1637 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 16° und 740 mm.

Ber.: N 11,02.

Gef.: N 11,14.

Das α-Hexahydrophenyläthylamin gibt in Aether gelöst beim Einleiten von Salzsäuregas ein weißes Salz, das unscharf bei 210° schmilzt. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wurde der unten beschriebene α-Hexahydrophenyläthylalkohol erhalten.

Reduktion des Aethyläthers des α-Phenyläthylalkohols.

Der durch Reduktion aus Acetophenon erhaltene α-Phenyläthylalkohol wurde durch Jodäthyl in den Aethyläther übergeführt. Letzterer stellt eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 185—187° dar.

5 g des Aethers wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung in ein Gemisch eingetragen, welches aus 10 ccm Platinchloridlösung, 20 ccm Gummilösung, 8 ccm Impflösung, 25 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig bestand. Das Gemisch wurde in eine Reduktionsflasche gefüllt und mit der Wasserstoffflasche verbunden. Bei einem Drucke von 3 Atmosphären wurde geschüttelt, bis eine weitere Wasserstoffabsorption nicht mehr stattfand. Nach 3 Stunden war etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Der Inhalt der Reduktionsflasche wurde neutralisiert und das Reaktionsprodukt der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand destilliert. Es wurde eine Substanz vom Siedepunkt 180—184° erhalten.

Analyse:

0,2198 g Substanz gaben 0,6180 g CO_2, 0,2455 g H_2O.

Für $C_{10}H_{20}O$

Ber.: C 76,92; H 12,82.

Gef.: C 76,68; H 12,50.

Der oben erhaltene Aether lieferte beim Verseifen mit Jodwasserstoffsäure das Hexahydrophenylmethylcarbinol vom Siedepunkt 198—200°.

Analyse:

0,2027 g Substanz gaben 0,5591 g CO_2, 0,2230 g H_2O.

Für $C_8H_{16}O$

Ber.: C 75,00; H 12,50.

Gef.: C 75,23; H 12,31.

Hexahydroacetophenon.

Dieses Keton wurde aus dem Hexahydrophenylmethylcarbinol durch Oxydation gewonnen. 8 g des hexahydrierten Alkohols wurden in der gleichen Menge Eisessig gelöst und in eine warme Lösung von 6 g Kaliumbichromat in 70 g Wasser, welche mit 4 g Schwefelsäure versetzt war, eingetragen. Es wurde so lange erhitzt, bis die Farbe der Lösung grün wurde. Dann wurde in die Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet, wobei eine wasserhelle, stark riechende Flüssigkeit überging, welche als kleine Oeltropfen in dem Wasser verteilt war. Durch Ausäthern wurde das Reaktionsprodukt dem wässrigen Destillat entzogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers wurde destilliert und hierbei eine Fraktion zwischen 175—180° aufgefangen. Zwecks Reindarstellung wurde das Keton in das Oxim verwandelt und nach dem Umkristallisieren das Oxim mit Oxalsäure zerlegt. Das so gereinigte Keton zeigte den Siedepunkt 177—180°.

Analyse:

0,1934 g Substanz gaben 0,5416 g CO_2, 0,1878 g H_2O.

Für $C_8H_{14}O$

Ber.: C 76,19; H 11,11.

Gef.: C 76,38; H 10,87.

Darstellung des Oxims.

Je 2 g Hexahydroacetophenon wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 8 ccm Wasser versetzt und 8 ccm einer 50%igen Kalilauge zugefügt. Nach schwachem Erwärmen wurde mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit zum Entfernen von nicht in Reaktion getretenen Bestandteilen ausgeäthert. Beim Ansäuern fielen kleine weiße Kriställchen

aus, welche nach dem Absaugen durch Aufstreichen auf Ton getrocknet wurden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden weiße glänzende Nädelchen vom Smp. 114° erhalten.

Analyse:

0,1803 g Substanz gaben 15,6 ccm N.

Für $C_8H_{15}ON$

Ber.: N 9,92.

Gef.: N 9,78.

Reduktion von Benzophenon zu Benzhydrol.

5 g Benzophenon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und eine Katalysatormischung, welche 0,25 g Platin enthielt, zugesetzt. Nach der Aufnahme eines Moleküls Wasserstoff wurde die Reduktion unterbrochen und das Reaktionsprodukt durch Alkalischmachen und Ausäthern gewonnen. Bei der Destillation wurde eine Fraktion von 297—298° erhalten, welche in der Vorlage erstarrte. Die Kristalle schmelzen bei 49°.

Analyse:

0,1879 g Substanz gaben 0,5958 g CO_2, 0,1080 g H_2O.

Für $C_{15}H_{12}O$

Ber.: C 84,78; H 6,23.

Gef.: C 84,51; H 6,43.

Reduktion von Benzophenon zu Diphenylmethan.

Weitere 5 g Benzophenon wurden unter den gleichen Bedingungen bis zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff reduziert und dann die Reaktion unterbrochen. Beim Aufarbeiten des Produktes wurde bei der Destillation eine Fraktion vom Siedepunkt 262° erhalten. Durch starkes Abkühlen

wurden Kristalle erhalten, die jedoch leicht wieder flüssig wurden. (Schmelzpunkt des Diphenylmethans 26°.)

Analyse:

0,1984 g Substanz gaben 0,6774 g CO_2, 0,1307 g H_2O.

Für $C_{13}H_{12}$

Ber.: C 92,86; H 7,14.

Gef.: C 93,12; H 7,37.

Reduktion von Benzophenon zu Dodekahydrodiphenylmethan.

10 g Benzophenon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, auf etwa 60° erwärmt und die Auflösung zu einer ebenfalls auf 60° erwärmten Platinlösung gegeben. Die kolloidale Platinlösung wurde hergestellt durch Vermischen von 20 ccm Platinchloridlösung (1,0 g Pt), 15 ccm Impflösung, 45 ccm einer zweiprozentigen Gummiarabikumlösung, 50 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig. Hierauf wurde das Gemisch in die vorgewärmte Heizflasche gefüllt und bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Wasserstoffaufnahme.

Nach der ersten Stunde betrug die Absorption	8,56 L
Nach einer weiteren Stunde	1,98 L
In ein und einer halben Stunde	10,54 L

Bei einem zweiten Ansatz mit der halben Platinmenge erforderte die Wasserstoffabsorption die doppelte Zeit.

Am Ende der ersten Stunde	5,02 L
Am Ende der zweiten Stunde	3,80 L
Am Ende der dritten Stunde	1,80 L
Aufnahme innerhalb 3 Stunden	10,62 L

Zur Reduktion der Ketogruppe zur CH_2-Gruppe werden 2 Mol Wasserstoff verbraucht; zur Kernreduktion $2 \times 3 = 6$ Mol, zusammen 8 Mol. Das auf die angewandte Substanzmenge berechnete Quantum beträgt 10,544 L Wasserstoff.

Zwecks Gewinnung des Reaktionsproduktes wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Aether mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde zweimal destilliert, wobei eine bei 248 bis 250° siedende, dickflüssige Substanz erhalten wurde. Der Siedepunkt sowie die Analyse stimmen mit denjenigen des Dodekahydrodiphenylmethan überein.

Analyse:

0,1647 g Substanz gaben 0,5233 g CO_2, 0,1940 g H_2O.

Für $C_{13}H_{24}$

Ber.: C 86,67; H 13,33.

Gef.: C 86,65; H 13,18.

Versuch zur Darstellung des Dodekahydrodiphenylbrommethans.

Die Bromierung des Dodekahydrodiphenylmethans wurde nach dem von P. J. Montagne[27] für die Darstellung von Diphenylmethylbromid gegebenen Vorschriften ausgeführt.

In 12 g Dodekahydrodiphenylmethan wurde Kohlensäure eingeleitet, welche durch einen kleinen Kolben ging, der 12 g Brom enthielt. Während des Einleitens von Bromdämpfen wurde auf 150° erhitzt. Es fand eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Nach beendetem Einleiten wurde im Vakuum destilliert, es wurde jedoch hierbei kein einheitliches Produkt erhalten.

Da die Destillation zur Zersetzung geführt haben könnte, so wurde eine zweite Menge auf die gleiche Weise bromiert und dann das Reaktionsprodukt in eine Auflösung von Natriumacetat (1½ Mol) in Eisessig eingetragen. Zur

27. C. 1907 (1) 477.

Vollendung der Reaktion wurde drei Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Abkühlen durch Wasserzusatz ein schweres Oel abgeschieden. Dieses wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung durch wiederholtes Schütteln mit Alkali von der Essigsäure befreit. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers wurde fraktioniert, ohne auch in diesem Falle eine einheitliche Fraktion zu erhalten.

Reduktion des Aethyläthers des Benzhydrols.

Dieser Aether wurde aus dem auf obige Weise dargestellten Benzhydrol mittels Jodäthyl erhalten. Er stellt eine Flüssigkeit vom Sdp. 288° dar. Da dieser Aether in 60%iger Essigsäure ziemlich schwer löslich ist, wurde die Reduktion in der heizbaren Flasche ausgeführt.

5 g des Aethers wurden auf dieselbe Weise wie für die Reduktion des Benzophenons zu Dodekahydrodiphenylmethan beschrieben, reduziert. Bei Anwendung von 0,5 g Pt verlief die Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff innerhalb von ein und einer halben Stunde, worauf eine weitere Aufnahme nicht mehr stattfand. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und das Reduktionsprodukt durch wiederholtes Ausäthern dieser entzogen. Nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche wurde der Aether verdampft, wobei ein schwach gelblich gefärbtes Oel zurückblieb. Dieses ging bei der Vakuumdestillation bei 152° bei 15 mm über. Die Analyse bestätigt das Vorliegen des Dodekahydrobenzhydroläthyläthers.

Analyse:

0,1735 g Substanz gaben 0,5104 g CO_2, 0,1879 g H_2O.

Für $C_{15}H_{28}O$

Ber.: C 80,36; H 12,50.

Gef.: C 80,23; H 12,37.

Dodekahydrobenzhydrol.

Der oben erhaltene Aethylester wurde mit Jodwasserstoffsäure verseift. Das dabei erhaltene Produkt ging bei 14 mm Vakuum bei 163—165° über.

Analyse:

0,1884 g Substanz gaben 0,5508 g CO_2, 0,2025 g H_2O.

Für $C_{13}H_{24}O$.

Ber.: C 79,59; H 12,24.

Gef.: C 79,74; H 12,03.

Dodekahydrobenzophenon.

Das Dodekahydrobenzophenon läßt sich leicht aus dem Dodekahydrobenzhydrol gewinnen. Am zweckmäßigsten erwies sich die folgende Vorschrift: 10 g Dodekahydrobenzophenon wurden in 10 g Eisessig gelöst und in ein auf etwa 60° erwärmtes Gemisch von 6 g Kaliumbichromat in 70 ccm Wasser und 4 g Schwefelsäure eingetragen. Hierauf wurde erhitzt, bis sich die Lösung grün färbte. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde das Oxydationsprodukt übergetrieben und dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches bei 15 mm Vakuum bei 152—154° überging. Durch Darstellung des Oxims und darauf folgende Zerlegung wurde das Keton gereinigt und ging bei 152° bei 15 mm über. Wie alle hexahydrierten Aldehyde und Ketone zeigt auch das Dodekahydrobenzophenon große Neigung zum Verharzen.

Analyse:

0,2013 g Substanz gaben 0,5952 g CO_2, 0,2011 g H_2O.

Für $C_{13}H_{22}O$

Ber.: C 80,41; H 11,34.

Gef.: C 80,64; H 11,18.

Darstellung des Oxims.

Zwecks Herstellung des Oxims wurden 3 g Dodekahydrodiphenylketon in 30 ccm Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 3 g Hydroxylamin in 10 ccm Wasser versetzt. Durch Erwärmen wurde die Reaktion beschleunigt und hierauf mit Wasser verdünnt. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure fielen kleine Kriställchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 157 ° zeigten.

Analyse:

0,1672 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 16 ° und 742 mm.

Für $C_{13}H_{23}ON$

Ber.: N 6,69.

Gef.: N 6,58.

Reduktion von Phenol.

5 g Phenol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit der Katalysatorlösung versetzt. Letztere wurde durch Zusammenbringen von 10 ccm Platinchloridlösung, 25 ccm Gummilösung, 8 ccm Impflösung, 25 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig erhalten. Es wurde bei einem Ueberdruck von 3 Atmosphären Wasserstoff eingeleitet, und die Flüssigkeit in der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Im Verlaufe von etwa zwei Stunden wurden fast drei Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und hierauf Wasserdampf eingeleitet, wobei eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit überging. Diese wurde dem Destillat durch Ausäthern entzogen, und der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand destilliert. Dabei wurden zwei Siedepunkte beobachtet, zuerst bei etwa 155 °, dann Ansteigen der Temperatur bis 160 °. Da der Siedepunkt des Hexahydrobenzols 81 ° ist, konnte es bei dieser Reak-

tion nicht entstanden sein. Vielmehr deutet der Siedepunkt auf die Entstehung von Cyklohexanon oder Cyklohexanol. Diese beiden Substanzen sind durch ihre nahe beieinander liegenden Siedepunkte durch fraktionierte Destillation nicht zu trennen. Es wurde daher versucht, das erhaltene Oel in das Oxim überzuführen. 4 g des hier erhaltenen Oeles wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Wasser, sowie 15 ccm einer 50%igen Kalilauge versetzt. Nach kurzem Erwärmen wurde mit etwas Wasser verdünnt und das obenaufschwimmende Oel mittels Aether aufgenommen. Beim Ansäuern der wässrigen Flüssigkeit trübte sich diese und schied, nachdem sie über Nacht gestanden hatte, kleine, weiße Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und durch Aufstreichen auf Ton getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden kleine weiße Nädelchen vom Smp. 88° erzielt.

Analyse:

0,1483 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 17° und 736 mm.

Für $C_6H_{11}ON$

Ber.: N 12,39.

Gef.: N 12,5.

Aus einer größeren Menge des Oxims wurde das Keton durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure zerlegt. Das dabei erhaltene Keton ging bei 156°, dem Siedepunkt des Cyklohexanons, über.

Analyse:

0,1738 g Substanz gaben 0,4689 g CO_2, 0,1569 g H_2O.

Für $C_6H_{10}O$

Ber.: C 73,47; H 10,21.

Gef.: C 73,58; H 10,10.

Das Cyklohexanon stellt eine wasserhelle, scharf riechende, ölige Flüssigkeit dar. Es bildet leicht eine Bisulfitverbindung, sowie ein bei 76° schmelzendes Phenylhydrazon.

Die bei der Oximdarstellung nicht in Reaktion getretenen Teile des Reduktionsproduktes von Phenol, welche jeweils durch Ausäthern entfernt wurden, gingen bei der Destillation bei 160—162°, dem Siedepunkt des Cyklohexanols, über.

Analyse:

0,1897 g Substanz gaben 0,4996 g CO_2, 0,2058 g H_2O.

Für $C_6H_{12}O$

Ber.: C 72,00; H 12,00.

Gef.: C 71,83; H 12,14.

Durch die katalytische Reduktion von Phenol wurde analog dem Vorgange von Sabatier dieses in Cyklohexanol, etwa 60%, und etwa 40% in Cyklohexanon übergeführt.

Zusammenfassung.

Bei der katalytischen Reduktion nach dem Verfahren von A. Skita werden Aldehyde und Ketone zunächst zu den entsprechenden primären und sekundären Alkoholen reduziert. Wird die Reduktion weitergeführt, so erfolgt in den Fällen, in welchen die Alkoholgruppe dem Benzolring benachbart ist, wie bei den Reduktionsprodukten des Benzaldehyds, Acetophenons und Benzophenons, Wasserabspaltung unter Bildung des Kohlenwasserstoffes. Diese Reduktionen verlaufen so rasch, daß noch keinerlei Kernreduktion eintritt.

Ist dagegen die Alkoholgruppe vom Benzolring weiter entfernt, z. B. beim Phenyläthylalkohol, so beginnt die Kernhydrierung gleichzeitig mit der Reduktion der Alkoholgruppe und man erhält den hexahydrierten Alkohol und hexahydrierten Kohlenwasserstoff. Daß die Stellung der Alkoholgruppe zum Benzolring von ausschlaggebender Bedeutung ist, wurde bei der Reduktion des Zimtalkohols ge-

zeigt, wobei sich das Verhältnis Kohlenwasserstoff zum Alkohol zugunsten des letzteren verschiebt.

Die Versuche, die Aldehydgruppe irgendwie zu stabilisieren, z. B. durch Darstellung der Diacetate oder Diacetale, haben ergeben, daß diese Derivate nicht widerstandsfähig genug sind und bei der Reduktion in Eisessig zunächst den Aldehyd regenerieren, worauf die Hydrierung wie oben angeführt verläuft. Ein Schutz der Aldehydgruppe gegen die Reduktion ist nicht möglich.

Die Reduktionen des Benzylalkoholacetats, sowie des Phenyläthylacetats haben gezeigt, daß die Acetylierung die Alkoholgruppe durchaus nicht schützt, da Acetylgruppen zu leicht gespalten werden. Nur die Aether bilden genügend Widerstand und man erhält den Aether des hexahydrierten Alkohols in einer Ausbeute von 80—90%.

Da die Alkohole aus den zugehörigen Aldehyden oder Ketonen durch Reduktion in quantitativer Ausbeute leicht zugänglich sind und diese nach der Ueberführung in den entsprechenden Aether in guter Ausbeute hydriert werden können, so hat man hiermit ein bequemes Verfahren zu hydroaromatischen Alkoholen und daraus durch Oxydation zu hydroaromatischen Aldehyden, resp. Ketonen zu gelangen.

Infolge meiner Einberufung zum Heeresdienste mußten in Aussicht genommene weitere Versuche über Kondensationsprodukte der hier erhaltenen Aldehyde und Ketone unterbleiben.

Auch als nach meiner späteren Abkommandierung nach Charlottenburg ich Gelegenheit zur Weiterarbeit in den Abendstunden fand[28], konnte die Untersuchung nach dieser

28. Im Organischen Laboratiorium der Technischen Hochschule; es sei mir auch an dieser Selle vergönnt, Herrn Prof. Simonis für die Ermöglichung des Arbeitens dortselbst in den Abendstunden meinen Dank auszusprechen.

Richtung hin, aus Mangel an den Spezial-Apparaturen nicht fortgesetzt werden.

Statt dessen wurden andere Wege eingeschlagen, und zwar zunächst Versuche angestellt, die darauf hinzielten, die Wirkung der Hydrierung aromatischer Oxyverbindungen auf den Charakter derselben zu studieren.

Typisch für Phenole ist ihr Vermögen, sich mit β-Ketonsäureestern zu Cumarinen, bezw. Chromonen zu kondensieren. Auf Anregung von Herrn Professor Simonis versuchte ich, die von dem Genannten aufgefundene Kondensation des Methylacetessigesters mit dem Phenol zum Dimethylchromon auf das Cyklohexanol zu übertragen. Die Versuche ergaben das Resultat, daß die Kondensationsfähigkeit als Phenolkomponente bei den endhydrierten Oxybenzolen aufgehoben ist und das Cyklohexanol zur Paarung der erwähnten Art nicht herangezogen werden kann.

Bezüglich der experimentellen Unterlagen sei hierüber nur kurz Folgendes berichtet:

Bei Anwendung einer Arbeitsweise, wie sie von Simonis und seinen Schülern für den Aufbau von Chromonen aus Phenolen und β-Ketonsäureestern ausnahmslos erfolgreich gewesen ist, und die bei dem folgenden Versuch ausführlich angegeben ist, trat bei dem Cyklohexanol eine Chromonkondensation nicht ein — im Reaktionsgemisch fanden sich vielmehr neben Mengen unveränderten Ausgangsmaterials nur Spaltprodukte der (verseiften) β-Ketonsäureester.

Um hierbei sicher zu sein, daß ein negativer Ausgang des Versuches nicht auf fehlerhafter Anwendung der Chromonkondensationsmethode beruhe, habe ich mich zunächst in das Verfahren eingearbeitet, und zwar unter Verwendung von nicht hydrierten Phenolen. Uebereinstimmend ergaben die Versuche befriedigende Ausbeuten an den betreffenden Chromonen, insbesondere zeigte das s-Xylenol

die relativ vorzügliche Ausbeute von 50% der Theorie, als ich dieses Phenol mit Methylacetessigester nach dem Verfahren von Simonis kondensierte. Diese hohe Ausbeute wird nach den bisherigen Erfahrungen von keinem anderen Phenol erreicht. Es lag deshalb nahe, das s-Xylenol in Anwendung zu bringen zur Kombination mit anderen β-Ketoncarbonsäureestern. Herr Prof. Simonis regte mich zu Versuchen an, die bezweckten, den Einfluß der Vergrößerung der Alkylgruppe in den Alkylacetessigestern auf die Kondensationsfähigkeit der letzteren zu Chromonen zu verfolgen. Er stellte mir zu diesem Zwecke eine Präparatenserie homologer Alkylacetessigester, nämlich den Aethylacetessigester, den Propyl-Isopropyl-Butyl, Phenyl- und Benzylacetessigester zur Verfügung.

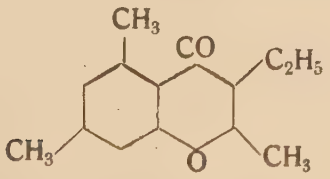
Bei der experimentellen Durchführung der Versuchsserie zeigte sich ein beträchtliches Anwachsen der Schwierigkeiten mit der Molekularvergrößerung der Esterkomponente. Diese liegen vor allem in der erschwerten Isolierung des Reaktionsproduktes. Nicht unbeträchtliche Teile des Esters werden nämlich durch Verseifung und Spaltung der Kondensation entzogen. Während nun diese Spaltprodukte bei dem Acetessigester (d. s. Aceton und CO_2) sich leicht verflüchtigen und auch bei dem Methylacetessigester (d. s. Methylaceton und CO_2) noch relativ leicht wegzuschaffen wird bei dem Aethylacetessigester das entstehende Propylmethylketon beim Abdampfen zurückgehalten, findet sich also neben dem Chromon in dem Reaktionsprodukte und erschwert dadurch das Auskristallisieren des Chromons. Hierzu kommt noch der Umstand, daß der Schmelzpunkt der Chromone mit zunehmender Seitenkette auf 60—70° herabsinkt.

Die Ausbeuten lassen deshalb zu wünschen übrig und sie geben kein richtiges Bild von den tatsächlich zu Chromonen umgesetzten Mengen der Reaktionskomponenten.

Diese sind in jedem Falle zweifellos beträchtlich höher, doch läßt sich ihre Gewichtsmenge mangels einer geeigneten Methode zur Abtrennung der öligen Nebenprodukte nicht bestimmen.

Eine kurze Gegenüberstellung der Ergebnisse wird am Schlusse der experimentellen, nunmehr folgenden Unterlagen noch gegeben werden.

Synthese des 3-Aethyl-2, 5, 7-trimethylchromons.



In einem kleinen Kölbchen werden bei gelinder Wärme 30 g s-Xylenol und 5 g Aethylacetessigester verschmolzen und um ein Auskristallisieren und damit Entmischen zu vermeiden etwa 1 ccm Alkohol zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde dieses Gemisch tropfenweise in eine kleine Porzellankasserole, in welcher sich 40 g Phosphorpentoxyd befanden, eingetragen, wobei man durch Einstellen der Schale in Eis eine Erwärmung vermied. Während des Eintragens wurde gut umgerührt, um eine möglichst vollständige Mischung mit dem Pentoxyd zu erzielen. Die Masse wurde allmählich sehr zäh und ließ sich nur schwer vermischen. Nachdem die Gesamtmenge des Xylenol-Estergemisches eingetragen war, wurde langsam auf dem Sandbade erhitzt. Bei etwa 120° begann eine lebhafte Reaktion, die sich durch starkes Schäumen der Masse und Ansteigen der Temperatur kund tat. Die Temperatur wurde eine halbe Stunde lang auf 140° gehalten, und währenddem gut umgerührt. Nach dem Ab-

kühlen wurde mit heißem Wasser versetzt um überschüssiges Pentoxyd zu zerstören. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zwecks Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Xylenols und der sauren Verseifungsprodukte mit 5-prozentiger Natronlauge geschüttelt. Es ist sehr wichtig, daß das im Ueberschuß angewandte Phenol sorgfältig entfernt wird, da geringe Reste die Kristallisation des Kondensationsproduktes mindestens sehr erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen. Dieses Ziel ist erreicht, wenn die abgetrennte wässrige Lösung dauernd alkalisch reagiert. Schließlich wurde um etwa noch anhaftende Lauge der Aetherlösung zu entziehen, letztere mit Wasser gewaschen und der Aether dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Aethers blieb ein dickflüssiger, braungefärbter Rückstand, der zunächst keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigte. Erst nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrte das Oel. Die Ausbeute betrug 2,7 g.

Die Reinigung des Rohproduktes machte einige Schwierigkeiten, da die den Kristallen anhaftenden öligen Bestandteile nur schwierig zu entfernen sind. Zunächst wurde durch Aufstreichen und Abpressen der Kristalle die Hauptmenge des Oeles entfernt und hierauf der Rest aus heißem Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten schieden sich glänzende, weiße Blättchen vom Smp. 67° aus. Da die Substanz in Wasser jedoch ziemlich schwer löslich ist, wodurch beim Umkristallisieren erhebliche Verluste durch die Anwendung großer Gefäße usw. entstehen, so wurde die Hauptmenge durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

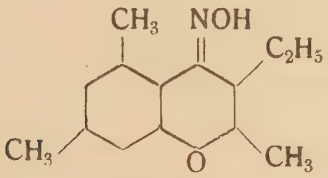
Wie die folgende Analyse zeigt, hat die so gewonnene Substanz die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_2$ des 3-Aethyl-2, 5, 7-trimethylchromons.

0,1842 g Substanz gaben 0,5194 g CO_2 und 0,1239 g H_2O.

Für $C_{14}H_{16}O_2$
Ber.: C 77,78; H 7,47.
Gef.: C 77,62; H 7,52.

Das Aethyltrimethylchromon ist in Wasser schwer, leicht dagegen in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol und Pyridin löslich.

3-Aethyl-2, 3, 7-trimethylchromonoxim.



Nach den Untersuchungen von Simonis und seinen Mitarbeitern sind die Chromone, im Gegensatz zu den Benzo-α-pyronen, den Cumarinen, dadurch charakterisiert, daß sie befähigt sind, unmittelbar Oxime zu bilden. Die Möglichkeit der Oximierung einer fraglichen Pyronverbindung bildet daher ein einfaches und zuverlässiges Mittel zur Entscheidung ihrer Konstitution.

Es wurden 1 g des vorbeschriebenen Körpers in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Kaliumhydroxyd in je 4 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wurde während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und die (von nicht in Reaktion getretenen Spuren herrührende) Trübung durch Filtration entfernt. Beim Ansäuern des Filtrats trübte sich die Flüssigkeit wiederum und schied beim Stehen über Nacht kleine weiße Kriställchen ab. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigten diese den Schmelzpunkt 178° und die Form kurzer weißer Prismen,

die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Analyse stimmt mit den für das Oxim des Aethyltrimethylchromons berechneten Daten überein.

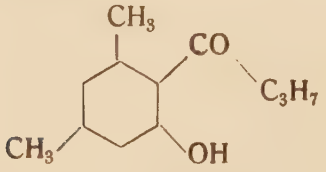
0,2029 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 18° u. 776 mm.

Für $C_{14}H_{17}O_2N$

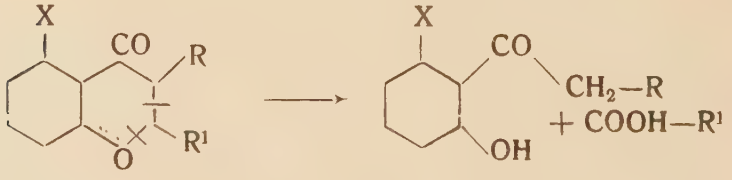
Ber.: N 6,10.

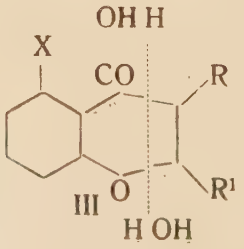
Gef.: N 6,25.

6-Oxy-2, 4-dimethylbutyrophenon.



Beim Kochen der Chromone mit verdünnter Natronlauge wird der Pyronring an der Stelle 1, 2 aufgespalten. Die in 5-Stellung substituierten 2, 3-Dialkyl-Chromone werden dann durch spontan einsetzende „Säurespaltung" des β-Diketons in Oxyphenyl-alkyl-ketone (II) übergeführt:





In geringer Menge bildet sich auch die entsprechende Salizylsäure (III).

0,5 g Aethyltrimethylchromon wurden mit 50 ccm einer etwa 5%igen Natronlauge so lange am Rückflußkühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war, eine Reaktion, welche meist 8—10 Stunden erfordert. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und der nach einiger Zeit kristallinisch gewordene Niederschlag abgesaugt. Die bei der Verseifung in geringer Menge gebildete Dimethylsalizylsäure wurde durch Ausschütteln mit einer Natriumbicarbonatlösung entfernt. Nach dem Umkristallisieren zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 92°. Die Analyse beweist das Vorliegen des Oxydimethylbutyrophenons:

0,1809 g Substanz gaben 0,4992 g CO_2 und 0,1359 g H_2O.

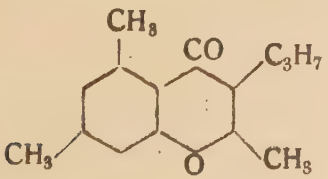
Für $C_{12}H_{16}O_2$

Ber.: C 75,00; H 8,33.

Gef.: C 75,21; H 8,41.

Das Oxy-2, 4-dimethylbutyrophenon bildet kleine, weiße Prismen, welche in Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslich sind. Die Art seiner Entstehung ist ein weiterer Beweis für die Zugehörigkeit des Ausgangskörpers zur Chromonreihe.

3-Propyl-2, 5, 7-trimethylchromon.



30 g s-Xylenol wurden mit 5 g Propylacetessigester und 1—2 ccm absolutem Alkohol zusammen erwärmt und die

Mischung wie vorher beschrieben auf Phosphorpentoxyd getropft. Beim Erwärmen der Masse trat wiederum bei ungefähr 120° eine Reaktion ein, die nach halbstündigem Erwärmen auf 140° beendet war. Verschiedene Versuche zeigten, daß es wenig zweckmäßig ist, die Temperatur höher zu steigern, da hierbei die, die Reindarstellung des Endproduktes sehr erschwerenden Nebenprodukte, in größerer Menge auftreten und überdies die Ausbeute verringert wird. die Reaktionsmasse wurde mit heißem Wasser versetzt, dann mit Aether ausgeschüttelt und dieser mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers verblieb ein dunkles dickflüssiges Oel, welches erst nach längerem Stehen in einer Kältemischung und Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe teilweise erstarrte. Die Neigung zur Kristallisation ist bei diesem Produkt wesentlich geringer als beim Aethylderivat, auch ist die Menge Nebenprodukte auf Kosten der Ausbeute vermehrt. Nach dem Abpressen auf Ton und wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol wurden lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 68° erhalten. Die erhaltene Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

0,1834 g Substanz gaben 0,5246 g CO_2 und 0,1301 g H_2O.

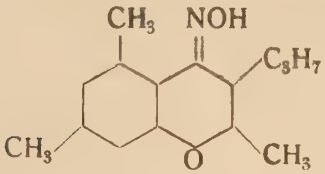
Für $C_{15}H_{18}O_2$

Ber.: C 78,26; H 7,8.

Gef.: C 78,02; H 7,94.

Zum Nachweis der Chromonnatur der Verbindung wurde wiederum die Oximierung und die Spaltung mit verdünnter Natronlauge ausgeführt.

3-Propyl-2, 5, 7-trimethylchromonoxim.



Die Bildung dieses Oxims wurde analog der des Aethyltrimethylchromonoxims ausgeführt und verlief ebenso leicht. Das aus Alkohol umkristallisierte Oxim bildet kurze, dicke weiße Prismen vom Schmelzpunkt 182°.

Analyse:

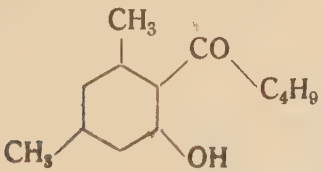
0,2007 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 18° und 754 mm.

Für $C_{15}H_{13}O_2N$

Ber.: N 7,35.

Gef.: N 6,74.

6-Oxy-2, 4-dimethylvalerophenon.



Die in derselben Weise, wie beim Aethyltrimethylchromon beschrieben, ausgeführte Verseifung von 1,5 g Propyltrimethylchromon ergab das bei 87° schmelzende 6-Oxy-2, 4-dimethylvalerophenon, welches bisher noch nicht beschrieben wurde. Es kristallisiert aus Alkohol in kleinen undeutlichen Kristallen.

Analyse:
0,2187 g Substanz gaben 0,6055 g CO_2 und 0,1751 g H_2O.
Für $C_{13}H_{18}O_2$
Ber.: C 75,73; H 8,74.
Gef.: C 75,50; H 8,96.

Versuche zur Herstellung des 3-Isopropyl- und des 3-Butyl-2, 5, 7-trimethylchromons.

Je 30 g s-Xylenol wurden mit je 5 g Isopropyl- resp. Butylacetessigester in genau der gleichen Weise durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd kondensiert. In beiden Fällen trat auch hierbei beim Erwärmen auf 120° eine von Gasentwicklung begleitete Reaktion ein. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Sandbade wurde mit heißem Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen wurden mit Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen und der Aether nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat verdampft. In beiden Fällen blieben dunkelbraune, ölige Substanzen zurück, die auf keinerlei Art zur Kristallisation gebracht werden konnten. Da auch Versuche durch Auflösen und Wiederausfällen unter den verschiedensten Bedingungen zu keinen festen Substanzen führten, so wurde schließlich versucht, die erhaltenen Chromone über die Oxime zu reinigen, aber auch dieser Versuch ließ sich aus praktischen Gründen nicht durchführen, insofern als die Oxime mangels Kristallisationsfähigkeit nicht isolierbar waren.

Kondensation von s-Xylenol mit Benzylacetessigester.

Die vorher beschriebenen Kondensationen waren sämtlich mit Acetessigestern ausgeführt, bei welchen ein Wasser-

stoff der CH_2-Gruppe durch einen aliphatischen Rest ersetzt war. Ein besonderes Interesse bieten die in der 3-Stellung durch einen Phenyl- resp. Benzylrest substituierten Chromone wegen ihrer nahen Verwandschaft mit den natürlichen Pflanzenfarbstoffen. Zunächst wurde das Kondensationsprodukt des s-Xylenols mit Benzylacetessigester untersucht.

30 g s-Xylenol und 10 g Benzylacetessigester wurden verschmolzen und in bekannter Weise mit Phosphorpentoxyd zusammengebracht. Schon beim darauffolgenden Erhitzen trat bei ungefähr 110° eine auffallende dunkelgrüne Färbung der Schmelze ein, welche beim Steigen der Temperatur bis 140° in ein dunkles Scharlachbraun überging. Aehnlich wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde die Temperatur etwa eine halbe Stunde lang auf dieser Höhe gehalten und hierauf die Masse mit kochendem Wasser versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der Aether verdampft. In dem zurückgebliebenen dunkelrot gefärbten Oel bildeten sich zwar Kristalle, allein diese ließen sich fast nicht von den anhaftenden öligen Bestandteilen trennen. Es wurde daher versucht, die Substanz in ein Doppelsalz überzuführen. Es erwies sich nach einer Reihe von Versuchen das Calciumchloriddoppelsalz als eine geeignete Verbindung zur Reindarstellung des Körpers. Das Calciumdoppelsalz läßt sich am besten auf folgende Weise gewinnen: Man schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser, damit dieses einige Prozent aufnimmt und läßt einfach mit festem Calciumchlorid stehen. Nach einigen Stunden hat sich ein zinnoberrotes Pulver abgeschieden. Das Doppelsalz stellt ein stark gefärbtes hygroskopisches Pulver dar, welches beim Lösen in Wasser zerfällt. Auf diese Art erhält man das Kondensationsprodukt in

dunkelroten, in Alkohol und Aether leicht löslichen Kriställchen vom Schmelzpunkt 108°.

Die äußeren Eigenschaften der Substanz wiesen schon auf das Vorliegen eines außergewöhnlichen Kondensationsproduktes hin, insofern als die blutrote Färbung sich nur schwer aus der Konstitution des erwarteten 3-Benzylchromons erklären ließe. In der Tat ist es nicht ausgeschlossen, daß die Substanz aus dem natürlichen Farbstoffe des Rotholzes Brasilin in konstitutioneller Beziehung steht, wenn man nämlich die Formel dieses bisher nicht sicher bekannten Farbstoffes, wie sie von Pfeiffer[29] aufgestellt worden ist, mit derjenigen vergleicht, die aus den Komponenten erwartet wurde. Aber auch die analytische Zusammensetzung war abweichend, stimmte nicht auf das normale Kondensat $C_{19}H_{18}O_2$ (Benzyltrimethylchromon), sondern eher auf ein Oxydationsprodukt $C_{19}H_{16}O_3$.

Analyse:

0,1807 g Substanz gaben 0,5181 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

Gef.: C 78,19; H 5,77.

Für $C_{19}H_{18}O_2$

Ber.: C 82,0; H 6,5.

Für $C_{19}H_{16}O_3$

Ber.: C 78,06; H 5,52.

Die erhaltene Kondensationsverbindung hat vermutlich den Charakter einer Leukoverbindung, die durch Oxydation dann den stark gefärbten Körper gibt.

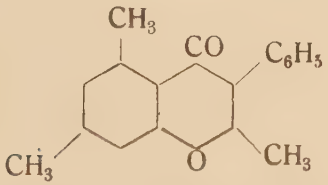
Eine CO-Gruppe scheint die Verbindung nicht zu enthalten, denn Versuche zur Bildung eines Oxims schlugen restlos fehl. Dadurch wird aber die Chromonnatur des Produktes fraglich und die Verbindung fällt vermutlich aus dem Rahmen der zu untersuchenden Körperserie heraus.

Die Aufklärung dieser schönen roten Substanz wird noch Gegenstand späterer Untersuchungen sein; insbeson-

29. Z. 3, 420 (1904): Ber. 50, 911 (1917).

dere wird zu ermitteln sein, ob sich Beziehungen zu dem gleichgefärbten Brasilin auffinden lassen.

Darstellung von 3-Phenyl-2, 5, 7-trimethylchromon (2, 5, 7-Trimethylisoflavon).



Nachdem der Benzylacetessigester nicht das erwartete Kondensationsprodukt geliefert hatte, war es von Interesse festzustellen, wie sich der Phenylacetessigester bei der Kondensation mit s-Xylenol verhalte. Der hierzu erforderliche Phenylacetessigester wurde nach der Vorschrift von Beckh[30] durch Kondensation von Benzylcyanid und Essigester durch Natriumalkoholat und Verseifung des hierbei entstehenden Acetyl-α-phenylacetonitrils dargestellt.

30 g s-Xylenol wurden mit 10 g Phenylacetessigester und 2 ccm Alkohol unter guter Kühlung und wechselweiser Vereinigung mittels Phosphorpentoxyd zusammengebracht. Bei dem darauf folgenden Erhitzen wurde die Temperatur bis 170° gesteigert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und erschöpfend ausgeäthert. Das nicht in Reaktion getretene s-Xylenol wurde durch Ausschütteln mit 5%iger Natronlauge entfernt, die ätherische Lösung wurde gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zunächst die Hauptmenge des Aethers abdestilliert. Aus der stark eingeengten Lösung schieden sich nach dem Abkühlen

30. Ber. 31, 3160 (1898).

schon schwach gelb gefärbte glänzende Blättchen in großer Menge aus. Nach dem Abfiltrieren bezw. völligem Verdunsten des Aethers wurden einige ölige Nebenprodukte durch Aufstreichen der Substanz auf Ton beseitigt und hierauf das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3 g. Die Analyse bestätigt das Vorliegen des 3-Phenyl-2, 5, 7-trimethylchromons.

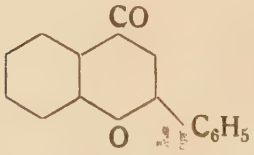
0,1797 g Substanz gaben 0,5379 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.

Für $C_{18}H_{16}O_2$

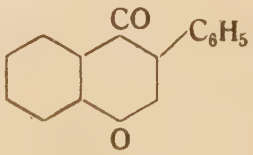
Ber.: C 81,83; H 6,06.

Gef.: C 81,66; H 6,08.

Das 3-Phenyl-2, 5, 7-trimethylchromon bildet weiße, glänzende Blättchen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 197° schmelzen. Die Substanz ist in Alkohol leicht, in Aether, Benzol und Eisessig schwer löslich. In Wasser — auch in siedendem — ist das Chromon unlöslich, dagegen leicht löslich in 25%iger Salzsäure und auch in starker Salpetersäure. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und zeigt schwache bläuliche Fluorescenz. Dieses Chromon, dessen Natur als solches noch durch Oximbildung und Spaltung sichergestellt wurde, besitzt in der 3-Stellung eine Phenylgruppe, ist also isomer zu dem Flavon, das ebenfalls im Pyronring, und zwar in der nebenbei liegenden 2-Stellung phenyliert ist. Die Bezeichnung als Iso-flavon scheint dadurch gerechtfertigt.

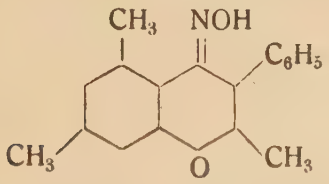


Flavon



Isoflavon

3-Phenyl-2, 5, 7-trimethylchromon-oxim.



Die Oximbildung erfolgt ohne Schwierigkeit bei Anwendung des vorher (beim Aethylprodukte auf Seite 55) beschriebenen Verfahrens. Es entsteht ein Oxim, das kleine weiße, schwerer als das Chromon lösliche Kriställchen bildet und aus Alkohol umkristallisierbar ist. Im Kapillarröhrchen erhitzt, färbt die Substanz sich braun und schmilzt schließlich bei 173°.

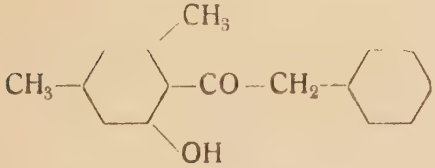
0,2011 g Substanz gaben 10,1 cc N bei 20° u. 764 mm.

Für $C_{18}H_{17}O_2N$

Ber.: N 5,02.

Gef.: N 5,64.

2, 4-Dimethyl-6-oxy-desoxybenzoin.



Die Spaltung des Trimethylisoflavons mit verdünnter Lauge mußte bei normalem Verlaufe zu einem Desoxybenzoinprodukte führen.

Als einige Gramm 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge am Rückflußkühler erhitzt wurden, trat allmähliche Lösung ein,

die aber zu ihrer Vollständigkeit noch weiteren Kochens bedurfte, ein. Dann wurde filtriert, angesäuert und die milchige Fällung mit Aether aufgenommen. Beim Abdestillieren des (getrockneten) Aethers hinterblieb ein gelbes Oel von eigentümlichen Geruch. Nach längerem Einstellen in eine Kältemischung und Reiben zeigt es zwar Erstarrung aber keine Kristallisation. Das Oel ist frei von Salizylsäure, denn seine alkoholisch-wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Spur einer Färbung. Zwar tritt beim Waschen mit Bicarbonatlösung Auflösung ein, aber diese ist durch die stark saure Reaktion des o-Oxydiphenylketons selbst, das zudem noch eine saure Methylengruppe besitzt, bedingt.

Das bis zur Gewichtskonstanz bei 80° getrocknete Oel gab bei der Verbrennung Folgendes:

0,1517 g Substanz gaben 0,4566 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.

Für $C_{16}H_{16}O_2$

Ber.: C 80,00; H 6,67.

Gef.: C 79,27; H 6,60.

Das Dimethyl-oxy-desoxybenzoin ist in heißem Wasser etwas löslich, leichter in organischen Solventien. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Substanz eine rotbraune Lösung, die keine Fluorescenz zeigt. Der eigentümliche Bau läßt auf eine große Reaktionsfähigkeit schließen. Hierüber wird an anderer Stelle noch berichtet werden.

Schlußbemerkung.

Bei der Darstellung des 2, 3, 5, 7-Tetramethylchromons aus s-Xylenol und Methylacetessigester erhielten Simonis und Herovici[31] eine Ausbeute von 55% der Theorie. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, sinkt die Ausbeute bei Anwendung höher alkylierter Acetessigester ganz bedeutend. Schon mit dem Aethylacetessigester wurden nur 30% der theoretischen Menge erhalten. Gleichzeitig führt die Einführung eines höheren Radikals in die 3-Stellung eine Herabsetzung des Schmelzpunktes herbei, die beim Isopropyl- und Butylderivat derart ins Gewicht fällt, daß eine Trennung der erwarteten Substanz von den öligen Nebenprodukten nicht durchführbar war. Eine weitere Schwierigkeit bei der Verwendung höher alkylierter Acetessigester liegt darin, daß die aus diesen durch teilweise eintretende Ketonspaltung entstehende Ketone selbst schwer flüchtig sind und auch die gleichen Lösungsbedingungen wie die Chromone selbst zeigen.

Die Anwendung des Benzylacetessigesters führt nicht zu dem erwarteten Chromon. Das entstehende Kondensationsprodukt besitzt zwar die Fähigkeit Doppelsalze zu bilden — eine Eigenschaft, welche die γ-Benzopyrone zeigen — dagegen gelang die Darstellung eines Oxims nicht.

Die Ausführung der Kondensation von s-Xylenol mit Phenylacetessigester war von besonderer Wichtigkeit, um

---

31. Ber. 50, 787 (1917).

zu beweisen, daß ein Phenol, bei welchem die 3, 5-Stellungen besetzt sind, in glatter Weise sich mit Phenylacetessigester kondensiert. Simonis und Mitarbeiter haben festgestellt, daß von den Phenolhomologen das s-Xylenol in hervorragendem Maße die Fähigkeit besitzt, mit alkylierten γ-Ketonsäureestern zu Chromonen zusammenzutreten. Dagegen will Ghosh[32], der die Kondensation von Acetylphenylacetonitril und Phenolen mittels konzentrierter Schwefelsäure oder Phorphortrichlorid untersuchte, beobachtet haben, daß zu dieser Reaktion zwar besonders die in der Meta-Stellung sustituierten Phenole geeignet sind, diese hingegen im Falle, daß beide Meta-Stellungen besetzt sind, nicht eintritt!

Nach den Angaben von Ghosh sollen ferner die Nitrile der β-Ketoncarbonsäuren bei der Kondensation mit Phenolen glatter reagieren als die Ester selbst. Der oben ausgeführte Versuch zeigt, daß diese Feststellung nur mit Einschränkungen gültig ist, und daß gerade bei Verwendung des s-Xylenols und des Phenylacetessigesters die Chromonkondensation glatt eintritt.

---

32. Journ. chem. soc. Bd. 109, 105 (1916); C. 1916 (2) 193.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit wurde vom Sommersemester 1913 bis Wintersemester 1914/15 im Organischen Laboratorium der Großherzogl. Universität zu Freiburg i. Br. unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Skita ausgeführt. Für die rege Anteilnahme und tatkräftige Unterstützung, die Herr Prof. Skita meiner Arbeit angedeihen ließ, fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet und möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle dafür diesen Dank auszusprechen. Der zweite Teil wurde während des Wintersemesters 1917/18 und des Sommersemesters 1918 im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin unter Leitung des stellvertretenden Vorstehers Herrn Prof. Dr. Simonis ausgeführt. Auch diesem statte ich hiermit meinen ergebensten Dank ab.

Lebenslauf

Am 26. September 1892 wurde ich, Fritz Bitterich, als Sohn des Fabrikbesitzers Jakob Bitterich und dessen Ehefrau Antonie, geb. Krapp, zu Mannheim geboren. Ich besitze die badische Staatsangehörigkeit und bin evangelisch getauft. Von 1902 bis zum Jahre 1911 besuchte ich die Oberrealschule zu Mannheim, die ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Zunächst studierte ich zwei Semester an der Universität München, dann in Freiburg i. Br. Chemie. Am Ende des Sommersemesters 1913 bestand ich die Verbandsprüfung.

Infolge meiner Einberufung zum Heeresdienste im Sommersemester 1915 mußte ich mein Studium unterbrechen. Durch meine Kommandierung nach Berlin zu einer Spezialabteilung des Generalstabes des Feldheeres kam ich in die Lage, meine Dissertation fertig zu stellen.

Ich besuchte die Vorlesungen folgender Herren Professoren: in München: Baeyer, Graetz, Goebel; in Freiburg: Gattermann, Himstedt, Deecke, Döflein, Straub, Mayer, Madelung, Skita; in Berlin: Wichelhaus, Riehl, Simonis.